Synthese und Struktur von Lewis-Säure-Base-Komplexen: AuCl als Lewis-Säure

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Robert Dantona
aus Lörrach

1985

UNIV. LEIDEN

Synthese und Struktur von Lewis-Säure-Base-Komplexen: AuCl als Lewis-Säure

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Robert Dantona
aus Lörrach

1985

Tag der mündlichen Prüfung:	11. Oktober 1985
Dekan:	Professor Dr. K.-A.Kovar
1. Berichterstatter:	Professor Dr. J.Strähle
2. Berichterstatter:	Professor Dr. G.Pausewang

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität und am Istituto di Chimica Generale, Università di Pisa/Italia angefertigt.

Meinen Lehrern,

Professor Dr. Joachim Strähle

und

Professor Dr. Fausto Calderazzo

danke ich für das Thema dieser Arbeit, ihr Interesse und ihre Unterstützung.

Mein Dank gilt auch meinen Kolleginnen und Kollegen, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Besonders Frau Dr. Daniela Belli dell'Amico, in deren Labor ich während meines Aufenthalts in Pisa arbeitete, meinem Laborkollegen Herbert Weiss, der mich bei den Röntgenstrukturen unterstützte und Frau Resi Hüpper für die Aufnahme von Guinier-Röntgendiagrammen und dafür, daß sie freundlicherweise die Bilder zu dieser Arbeit anfertigte und sie auf der Maschine tippte.

Bei Herrn G.Farag bedanke ich mich für die FIR-Spektren und bei Herrn H.J.Wurmstich für die Elementaranalysen.

Obwohl durch Thema und Materie stark gefährdet hoffe ich doch, daß nicht zutrifft, was Sebastian Brant in seinem 1494 in Basel erschienenen Narrenschiff beschreibt:

> Damit ich nit vergeß hierbei
> den großen Trug der Alchimei,
> die macht, daß Silber, Gold entsteht -
> die man zuvor ins Stöcklein tät.
> Die gaukeln und betrügen grob,
> sie lassen sehn erst eine Prob,
> so wird dann bald ein Unke draus;
> der Kuckuck manchen treibt vom Haus;
> der vorher sanft und trocken saß,
> der wirft sein Gut ins Affenglas,
> bis ers zu Pulver so verbrennt,
> daß er sich selber nit mehr kennt.
> Viel kamen damit ins Verderben,
> gar wenig konnten was erwerben;
> den Aristoteles der spricht:
> "Ein Ding die G'stalt verwandelt nicht."
> Viel fallen schwer in diese Sucht,
> doch ihnen kommt draus wenig Frucht.

Der geneigte Leser möge nach der Lektüre der vorliegenden Arbeit - sine ira et studio - ein wohlmeinendes Urteil fällen.

Das Bild, das mich bei der Arbeit im Labor zeigt, wurde von meinem Kollegen Christian Scholz gezeichnet, der wie Leonardo, nicht nur von der Muse der Naturwissenschaft, sondern auch von der der bildenden Kunst geküßt wurde.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

M	Metall
Me	Methyl
Ph	Phenyl
THF	Tetrahydrofuran

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A	Theoretischer Teil	1
1.	Einleitung	1
2.	Die Bindung von Metallcarbonylen	1
3.	Die Bindung in metallorganischen π-Komplexen	3
B	Allgemeiner Teil	4
1.	Reaktionen mit Carbonyl(chloro)gold	4
1.1.	Carbonyl(chloro)gold	4
1.2.	Besonderheiten der Gold-Carbonylbindung im Au(CO)Cl	5
1.3.	CO-Substitution am Au(CO)Cl durch Lewisbasen	5
1.3.1.	CO-Substitution am Au(CO)Cl durch Olefine	6
1.4.	Goldchlorid-Olefin-Komplexe	6
1.5.	Umsetzung von Monoolefinen mit Carbonyl(chloro)gold	6
1.5.1.	Reaktion mit Tetracyanoethylen und Acrylnitril	7
1.5.2.	Reaktion mit Styrol	8
1.5.3.	Reaktion mit Cyclohexen	8
1.5.4.	Reaktion mit Cycloocten	8
1.6.	Gasvolumetrische Untersuchung der Reaktion zwischen Cycloocten und Carbonyl(chloro)gold mit Hilfe der Gasbürette	9
1.6.1.	Beschreibung der Gasbürette	9
1.6.2.	Löslichkeit von CO in 1.1.2.2-Tetrachlorethan	11
1.6.3.	Gasvolumetrische Messungen	14
1.7.	cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid x Tetrachlorethan	17
1.7.1.	Darstellung	17
1.7.2.	Elementaranalyse	18
1.7.3.	Gaschromatographische Untersuchung	18

Seite

1.8. cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid 19
1.8.1. Darstellung 19
1.8.2. Elementaranalyse 19
1.8.3. Gaschromatographische Untersuchung 19
1.8.4. Infrarot-Spektren von Au(CO)Cl und $C_8H_{14}AuCl$. 20
1.8.5. Kristallstruktur von cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid 24
1.8.6. Diskussion der Struktur von cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid 28
1.9. Umsetzung von Norbornen mit Au(CO)Cl 30
1.9.1. Darstellung von Norbornen-Gold(I)chlorid . . . 30
1.9.2. Gasvolumetrische Messung der Reaktion von Au(CO)Cl mit Norbornen 31
1.9.3. IR-Spektrum von Norbornen-Gold(I)chlorid . . . 34
1.9.4. Kristallstruktur von Norbornen-Gold(I)chlorid . 36
1.9.5. Diskussion der Struktur von Norbornen-Gold(I)chlorid 40

2. Umsetzung von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit Lewis-Säuren 42
2.1. Umsetzung von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit PPh_3AuNO_3 . . 42
2.2. Umsetzung von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit BCl_3 42
2.2.1. IR-Spektrum von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$ 43
2.2.2. Kristallstruktur von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$ . . 45
2.2.3. Diskussion der Struktur von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$ 51

C Experimenteller Teil 53

1. Allgemeines 53

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 53
2.1. Tetrachlorogoldsäure 53
2.2. Wasserfreies Gold(III)chlorid und Carbonyl(chloro)gold 54
2.3. $KReO_4$ 55
2.4. $ReOCl_3(PPh_3)_2$ 55
2.5. $ReNCl_2(PPh_3)_2$ 56

Seite

2.6. $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ 56
2.7. PMe_2Ph 57

3. Darstellungsmethode 57
3.1. Darstellung von cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid mit sym.Tetrachloroethan 57
3.1.1. Elementaranalyse von $(C_8H_{10})AuCl \times C_2H_2Cl_4$ . . 58
3.2. Darstellung von cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid . 59
3.2.1. Elementaranalyse von $(C_8H_{10})AuCl$ 60
3.3. Darstellung von Norbornen-Gold(I)chlorid . . . 60
3.3.1. Elementaranalyse von Norbornen-Gold(I)chlorid . 60
3.4. Darstellung von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$ 60
3,4.1. Elementaranalyse von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$ . . 61

4. Analysenmethoden 61
4.1. Chloranalysen 61
4.2. Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanalysen 61

5. Physikalisch-Chemische Untersuchungen 62
5.1. IR- und FIR-Spektren 62
5.2. Gaschromatographische Analysen 62
5.3. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen 62

6. F_o/F_c-Tabellen 63

7. Verwendete Rechenprogramme 63

D Zusammenfassung 64

E Literaturverzeichnis 66

A Theoretischer Teil

1. Einleitung

Das Gold(I)-Ion verhält sich trotz großer Elektronendichte, seine Elektronenkonfiguration ist $4f^{14}5d^{10}$, nicht als Elektronendonator. So konnten mit Elektronenmangelverbindungen des Bors keine Elektronendonorbindung des Gold(I) zum Bor beobachtet werden. Vielmehr zeigen Gold(I)verbindungen typische Eigenschaften von Lewissäuren. So konnten Calderazzo, Belli dell'Amico und Dell'Amico zeigen, daß im Carbonyl-(chloro)gold lediglich die donative Hinbindung des Kohlenmonoxid zum Gold von Bedeutung ist [1,2]. Mit Stickstoffbasen bilden sich Komplexe, wobei der Stickstoff über sein freies Elektronenpaar an das Gold koordiniert ist.

In dieser Arbeit soll die Reaktion von Gold(I)chlorid mit Olefinen und $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ als Lewis-Basen untersucht werden.

2. Die Bindung in Metallcarbonylen

Viele Metallcarbonyle zeigen eine große Stabilität der CO-Bindung, was bei einem Molekül mit so geringer Basenstärke wie Kohlenmonoxid überrascht. Eine σ-Bindung, die sich durch Überlappung des freien Elektronenpaares am C-Atom mit einem unbesetzten Metallorbital bildet, ist eine schwache Bindung, deren Ladungsdichte zudem stärker auf das C-Atom konzentriert ist. Sie kann eine solche Stabilität daher nicht erklären.

Durch Überlappung eines besetzten dπ-Orbitals des Metallatoms mit einem unbesetzten, antibindenden π*-Molekülorbital des Kohlenmonoxids kann sich jedoch zusätzlich eine π-Bindung bilden. Negative Ladung wird so vom Metallatom auf den Liganden übertragen, was dessen Donorcharakter, also seine Basizität, verstärkt. Andererseits wird das CO durch Verschieben von Elektronen der σ-Bindung zum Metall hin positiviert, was die

Akzeptoreigenschaften der π-Bahnfunktionen des Kohlenmonoxids erhöht. Da die Hin- und die Rückbindung sich gegenseitig verstärken, bezeichnet man einen solchen Bindungsmechanismus als synergetisch.

Bild 1 zeigt die Metall-Carbonyl-Bindung

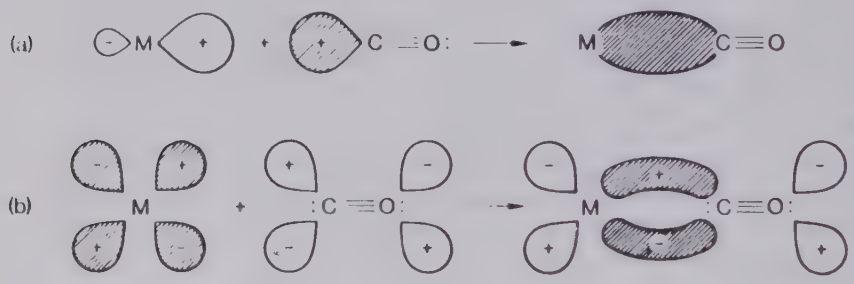

Abbildung 1

Aus Schwingungsspektren von Metallcarbonylen kann man den Bindungsgrad der Metall-Kohlenstoff-Bindung bestimmen. Dazu verwendet man die CO- und nicht die M-C-Valenzschwingungen, weil erstere scharfe Banden ergeben, die von den restlichen Grundschwingungen des Moleküls getrennt erscheinen, während die M-C-Valenzbanden zusammen mit anderen Schwingungen abgebildet werden. Vergleicht man die CO-Valenzfrequenz von Carbonylen mit der Valenzfrequenz von freiem CO (2143 cm^{-1}), so läßt sich folgender Schluß ziehen:
Erniedrigung der Valenzfrequenz bedeutet Abnahme der C-O-Bindungsstärke durch Besetzung antibindender MO-Orbitale im CO durch Rückbindung vom Metall zum Liganden; sowie gleichzeitig eine Verstärkung der M-C-Bindung. Bei den üblichen Carbonylen mit endständigen CO-Gruppen liegt die Frequenz ν-(CO) im Bereich zwischen 2125 und 1850 cm^{-1} [3].

3. Die Bindung in metallorganischen π-Komplexen

Olefine können mit Metallen π-Komplexe bilden. In ihen steht die C=C-Achse senkrecht zur vom Metall ausgehenden Bindungsrichtung. Die Achse des bindenden Metall-Orbitals trifft die Olefinbindung in deren Mittelpunkt. Die beiden pz-Orbitale der Kohlenstoffatome bilden ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital; die Metall-σ-Orbitale sind hybridisiert. Das besetzte bindende π-Orbital des Olefins überlappt mit einem leeren Metallhybridorbital und bildet eine σ-Bindung, die Donorbindung. Durch diese Donorbindung wird Elektronendichte aus der Doppelbindung abgezogen, die Bindung wird also geschwächt. Aus diesem Grund sind die C=C-Valenzfrequenzen bei komplexierten Olefinen, verglichen mit denen der freien Olefine, um 60 - 150 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Gleichzeitig überlappt ein besetztes Metallorbital mit einem leeren antibindenden Orbital des Olefins und bildet eine π-Bindung, die Rückbindung. Die Metall-Olefin-Bindung besteht aus einer σ-Donorfunktion des Olefins gegenüber dem Metall bei gleichzeitiger π-Akzeptorfunktion des Olefins für Elektronendichte vom Metall. Die Verhältnisse gleichen denen in der Metall-Carbonylbindung; auch hier verstärken sich beide Effekte synergetisch. Da die π-Bindung vom Metall zum Liganden von gefüllten Metall-Orbitalen aus erfolgt, sind Metalle in niedrigen Oxidationsstufen mit hoher Elektronendichte bevorzugt. Nach [14,15].

Bild 2 zeigt die Bindung in π-Komplexen

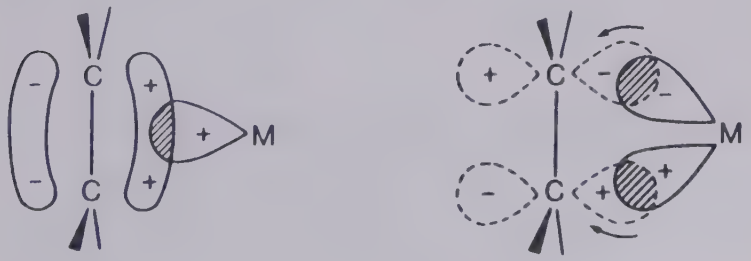

Abbildung 2

B Allgemeiner Teil

1. Reaktionen mit Carbonyl(chloro)gold

1.1. Carbonyl(chloro)gold

Die Darstellung von Carbonyl(chloro)gold aus wasserfreiem Gold(III)chlorid und Kohlenmonoxid wurde schon vor langer Zeit berichtet [4,5]. Im ersten Fall wurde festes Au_2Cl_6 bei circa 100°C umgesetzt, im letzteren wurde in Lösung bei 100 - 120°C gearbeitet. In beiden Fällen war, bedingt durch Zersetzung des gebildeten Au(CO)Cl bei den angewandten Reaktionstemperaturen, die Ausbeute sehr gering. Eine Darstellung in Benzol bei Raumtemperatur mit guter Ausbeute wird erstmals in [5] erwähnt.
Eine einfache Darstellungsmethode für wasserfreies Gold(III) chlorid und für Carbonyl(chloro)gold, ausgehend von Tetrachlorogoldsäure in Thionylchlorid mit Kohlenmonoxid fanden D.Belli dell'Amico und F.Calderazzo [1]. Die Verbindung besteht aus farblosen, hydrolyseempfindlichen Kristallen, wobei das Gold linear von Chlor und Carbonyl umgeben ist, wie das gewöhnlich bei Gold(I) der Fall ist. Die Struktur wurde röntgenographisch geklärt [6]. Au(CO)Cl ist nur unter CO-Atmosphäre stabil, ansonsten zersetzt es sich zu AuCl und CO. Diese Reaktion ist reversibel.
Bemerkenswert ist die ungewöhnlich hohe Lage der CO-Valenzschwingungsfrequenz bei 2158 cm^{-1} (gemessen in THF), eine der höchsten Wellenzahlen, die bisher für eine CO-Valenzschwingung bei Metallcarbonylen beobachtet wurde. Diese Tatsache, sowie die leichte Abgabe von CO, der niedrige molare Extinktionskoeffizient (980 $mol^{-1} \cdot 1\ cm^{-1}$ in Benzol) und die leichte Substituierbarkeit der CO-Gruppe durch Lewis-Basen deuten auf eine sehr schwache Gold-Carbonylbindung hin. Offenbar ist hierfür fehlende oder nur sehr schwache π-Rückbindung vom Gold zum CO [1,2] verantwortlich.

1.2. Besonderheiten der Gold-Carbonylbindung im Au(CO)Cl

Das oben berichtete, ungewöhnliche Verhalten der Gold(I)-Carbonylbindung verdient besonderes Interesse. Nahm man bisher an, daß die basischen Eigenschaften des CO nicht ausreichen, um eine Bindung zu einem Metallion zu stabilisieren und erklärte man die Bindung in Carbonylen mit einem synergetischen Bindungsmechanismus, so häufen sich in neuerer Zeit die experimentellen Daten über Metallcarbonyle, bei denen keine Rückbindung vom Metall zum CO stattfindet [7]. Um den Beitrag der π-Rückbindung zur Metall-Carbonylbindung abzuschätzen, kann die Lage der CO-Valenzschwingung herangezogen werden [8,9]. Da die Rückbindung vom Metall zum Kohlenmonoxid in eine lockernde π*-Funktion des Kohlenmonoxids erfolgt, ist das Absinken der Valenzfrequenz von CO, bedingt durch Bindungsschwächung, ein gewisses Maß für die Stärke der Metall-CO-Rückbindung. So erscheint zum Beispiel bei der Verbindung BF_3CO die CO-Valenzfrequenz bei 2165 cm^{-1}, da das Bor keine Elektronen für eine Rückbindung liefern kann. Die relative Stabilität dieser Verbindung wird mit einer schwachen π-Rückbindung von Elektronen der B-H-Bindung in das freie 2pπ-Orbital des CO erklärt [7,10,11].
Es scheint, daß sich das Gold(I)-Ion wie eine Lewis-Säure verhält und keine Elektronen für eine Bindung zur Verfügung stellt. Dieser Sachverhalt gilt nicht nur für den Carbonylkomplex; so konnte anhand von Berechnungen nach der Hartree-Fock-Slater Transition-State Methode für Gold(I)-Olefinkomplexe gezeigt werden, daß der Anteil der Rückbindung vom Gold(I) zum Olefin vernachlässigbar klein ist [12,13].

1.3. CO-Substitution am Au(CO)Cl durch Lewis-Basen

Um die Reaktivität des Carbonyl(chloro)gold zu untersuchen, wurde das Carbonyl mit Pyridin und Cyclohexylisocyanid umgesetzt. Die CO-Substitution erfolgte vollständig [2].

1.3.1. CO-Substitution am Au(CO)Cl durch Olefine

Es erschien nun interessant das Substitutionsverhalten von Au(CO)Cl gegenüber verschiedenen Monoolefinen zu untersuchen, den Substitutionsgrad zu bestimmen und falls möglich, die Reaktionsprodukte zu isolieren. Das freigesetzte Kohlenmonoxid wurde gasvolumetrisch bestimmt und Ausgangs- und Endkonzentration des Carbonyls in der Reaktionslösung schwingungsspektroskopisch ermittelt.

1.4. Goldchlorid-Olefin-Komplexe

Über die Darstellung von Goldchloridkomplexen mit Olefinen, besonders Gold(I)-Komplexen wurde mehrfach berichtet. Sie wurden dargestellt durch Umsetzung von Gold(III)chlorid oder Tetrachlorogoldsäure mit Olefinen. Alle diese Komplexe sind thermisch instabil und zersetzen sich bei Raumtemperatur schnell zu Gold, was Analysen erschwert. Komplexe mit cyclischen Olefinen sollen beständiger sein als solche mit offenkettigen [16-28].

1.5. Umsetzung von Monoolefinen mit Carbonyl(chloro)gold

Während die oben erwähnten Goldchlorid-Olefin-Komplexe durch Umsetzung von Gold(III)chlorid oder Tetrachlorogoldsäure mit Olefinen dargestellt wurden, wurde in der vorliegenden Arbeit die Carbonylgruppe im Au(CO)Cl durch Olefin ersetzt. Durchgeführt wurden Umsetzungen mit Tetracyanoethylen $C_2(CN)_4$, Acrylnitril C_2H_3CN, Styrol $C_6H_5C_2H_3$, Cyclohexen C_6H_{10}, Cycloocten C_8H_{14} und Norbornen C_7H_{10}.
Carbonyl(chloro)gold wird unter Rühren, striktem Feuchtigkeitsausschluß und unter CO-Atomsphäre in Tetrachloroethan gelöst oder suspendiert. Dann wird das Olefin im Überschuß dazugegeben.

Die Reaktion zeigt sich durch CO-Entwicklung an. Oftmals verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur so heftig, daß der entstehende Goldkomplex zu Gold reduziert wird, was zu einer Färbung der Lösung führt. Die Farbe bewegt sich, je nach Menge und Teilchengröße des Goldes zwischen rot und dunkelblau; in manchen Fällen scheidet sich auch metallisches Gold als feiner schwarzer Niederschlag ab.
Nach der Reaktion wird die Lösung schwingungsspektroskopisch untersucht und die Restkonzentration des Au(CO)Cl anhand der CO-Valenzschwingung (2163 cm^{-1} in $C_2H_2Cl_4$) ermittelt. Die C=C-Valenzschwingung des Olefins ist nach der Komplexierung nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Zum Beispiel von 1648 cm^{-1} beim freien cis-Cycloocten nach 1512 cm^{-1} beim Goldkomplex $ClAuC_8H_{14}$ [17].

1.5.1. Reaktion mit Tetracyanoethylen und Acrylnitril

Bei Tetracyanoethylen und Acrylnitril erfolgte keine Reaktion mit Carbonyl(chloro)gold, weder in der Kälte noch bei Raumtemperatur. Bei höherer Temperatur kam es lediglich zu einer Zersetzung des Au(CO)Cl. Die C=C-Valenzschwingungen der freien Olefine für Tetracyanoethylen bei 1429 cm^{-1} [29] und für Acrylnitril bei 1610 cm^{-1} [30] blieben unverändert. Offensichtlich ist bei diesen Olefinen, aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der CN-Substituenten, die Elektronendichte in der Doppelbindung so herabgesetzt, daß die Verbindungen keine ausreichende Lewis-Basenstärke haben, um eine Bindung mit Gold(I) einzugehen; zumal eine stabilisierende Rückbindung bei Gold(I) nicht zu erwarten ist.

1.5.2. Reaktion mit Styrol

Styrol reagiert mit Au(CO)Cl bei Raumtemperatur unter Reduktion des Gold(I) zu metallischem Gold. Bei Kühlung der Reaktionslösung mit einer Trockeneis/Aceton-Kältemischung findet offenbar eine Reaktion statt, da Gasentwicklung ohne Zersetzung zu Gold zu beobachten ist. Eine schwingungsspektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung war jedoch nicht möglich, da der eventuell entstandene Styrol-Goldchlorid-Komplex zu instabil ist und sich bei den gegebenen Bedingungen während der Registrierung zersetzte.

1.5.3. Reaktion mit Cyclohexen

Cyclohexen reagiert mit Carbonyl(chloro)gold auch in der Kälte schnell und heftig unter Reduktion bis zum metallischen Gold.

1.5.4. Reaktion mit Cycloocten

Über einen Komplex des Gold(I)chlorids mit cis-Cycloocten [17] und mit trans-Cycloocten [28] wird berichtet. Der Trans-Komplex soll stabiler sein. Da Cycloocten sehr leicht isomerisiert, ist es nötig, vor der Reaktion das cis-trans-Verhältnis zu bestimmen. Die Auftrennung wurde gaschromatographisch mit einer Squalan-Säule durchgeführt und ergab ein cis-trans-Verhältnis von 90 zu 10 %, und zwar wurde jeweils die Fläche unter den Peaks graphisch ermittelt.

Tropft man unter Rühren zu einer mit einer Aceton/Trockeneis-Kältemischung gekühlten Lösung von Carbonyl(chloro)gold in sym.-Tetrachlorethan Cycloocten und entfernt das Kältebad für eine kurze Zeit, bis die Reaktion in Gang gekommen ist, so wird das CO durch Cycloocten substituiert. Das Kohlenmonoxid entweicht unter Aufschäumen. Im Gefrierschrank ist die Lösung des Cycloocten-AuCl-Komplexes einige Wochen ohne Zersetzung

haltbar. Nach Zugabe von Heptan fallen im Gefrierschrank über Nacht feine farblose Nadeln aus, die unter Kühlung abgefrittet werden können und in einer Ampulle im Gefrierschrank mehrere Monate haltbar sind. Unter Kühlung am Hochvakuum verwittern sie zu einem weißen Pulver, wobei keine Zersetzung zu Gold eintritt.
Arbeitet man mit einem Cycloocten Überschuß, so zeigt das Infrarotspektrum der Lösung keine CO-Valenzbande mehr. Zusätzlich zur C=C-Valenzschwingung des freien Cycloocten bei 1648 cm^{-1} [31] tritt die C=C-Valenzbande des komplexierten Cyclooctens bei 1525 cm^{-1} auf.

1.6. Gasvolumetrische Untersuchung der Reaktion zwischen Cycloocten und Carbonyl(chloro)gold mit Hilfe der Gasbürette

1.6.1. Beschreibung der Gasbürette

Die zur Messung verwendete Gasbürette entsprach der von Calderazzo und Cotton beschriebenen Apparatur [35]. Sie besteht aus einer 50 ml Bürette mit 0,05 ml Teilung, die über einen Dreiweghahn und eine kurze Glaskapillare mit einem 50- oder 100 ml Zweihals-Erlenmeyer-Reaktionskolben mit Magnetrührfisch verbunden ist. Die Sperrflüssigkeit ist Quecksilber wobei der Meniskus aus einigen Milliliter des bei der Reaktion verwendeten Lösungsmittels besteht. Der Quecksilberstand kann mittels eines Schraubzylinders verändert werden. Um das Volumen schnell und genau ablesen zu können ist das obere Ende der Bürette mit einem U-Rohr von 2,5 mm Innendurchmesser, halb gefüllt mit Lösungsmittel, verbunden. Das Lösungsmittel war CO-gesättigt. Das U-Rohr ist nach oben offen, so daß Atmosphärendruck anliegt. Die Bürette und das U-Rohr sind von einem Thermostatisiermantel mit Thermometertasche umgeben. Der Reaktorkolben steht ebenfalls in einem Thermostatisierbad, welches mit demselben Thermostaten wie der Bürettenmantel verbunden

ist. Dadurch wird eine Temperaturkonstanz besser als 1^{o} erreicht. Unter dem Reaktorkolben befindet sich ein Magnetrührer.

Bild 3 zeigt die Gasbürette.

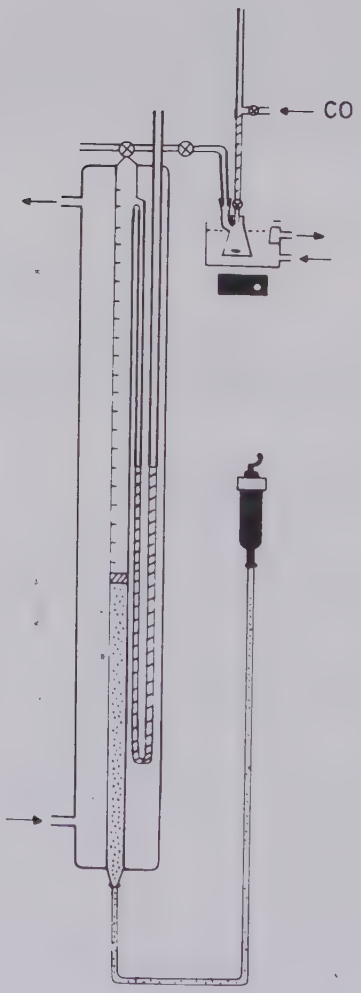

Abbildung 3

1.6.2. Löslichkeit von CO in 1.1.2.2-Tetrachlorethan

Um mit der Gasbürette arbeiten zu können, ist es nötig die Löslichkeit des Kohlenmonoxids im verwendeten Lösungsmittel 1.1.2.2-Tetrachlorethan zu kennen. Da keine Literaturdaten gefunden werden konnten, wurde die Löslichkeit bestimmt.

Man gibt in einen Erlenmeyer-Reaktionskolben mit Magnetrührfisch, dessen inneres freies Volumen vorher mit Hilfe der Gasbürette bestimmt wurde, mit einer Pipette eine definierte Menge Tetrachlorethan. Dann wird unter Rühren zehn Minuten am Hochvakuum evakuiert, um das Lösungsmittel zu entgasen. Dabei abdestillierendes Tetrachlorethan wird in einer kleinen Kühlfalle gesammelt und dessen Volumen durch Abwiegen bestimmt (Dichte 1,5953 bei 20°C). Dieses Volumen muß vom ursprünglichen Lösungsmittelvolumen abgezogen werden. Der Erlenmeyer-Reaktionskolben wird nun an die mit CO gefüllte Gasbürette angeschlossen und zwei Stunden thermostatisiert. Danach öffnet man, ohne zu Rühren, vorsichtig die Bürette und das Kohlenmonoxid strömt schnell in das restliche freie Volumen des Reaktionskolbens. Nun schaltet man den Magnetrührer an und mißt die CO-Menge, die vom Lösungsmittel absorbiert wird.

Freies inneres Volumen des Reaktionskolbens:	75,55 ml
Eingefüllte Menge 1.1.2.2-Tetrachlorethan:	35,00 ml
Abdestillierte Menge 1.1.2.2-Tetrachlorethan:	1,50 ml
Restmenge 1.1.2.2-Tetrachlorethan im Kolben:	33,50 ml
Restliches freies inneres Volumen des Kolbens:	42,05 ml
Verbrauchtes CO:	45,95 ml
Gelöstes CO:	3,90 ml

Berechnung der Molmenge des gelösten CO:
Molvolumen bei 19,5°C = 292,6°K und 766 Torr = 102107,8 Pa :
Molvolumen = 23,8165 Liter
3,9 ml Kohlenmonoxid entsprechen unter den Reaktionsbedingungen 0,1638 mmol.

Berechnung der molaren Konzentration von CO in Tetrachlorethan: 0,1638 mmol CO lösen sich in 33,5 ml 1.1.2.2-Tetrachlorethan, die Lösung ist also $4,9 \times 10^{-3}$ molar an CO.

Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten werden in der Literatur oft durch den Molenbruch oder den Bunsenkoeffizienten ausgedrückt.

Der Molenbruch X beschreibt das Verhältnis der Molzahl des gelösten Stoffes zur Mohlzahl des Lösungsmittels:
1.1.2.2-Tetrachlorethan: 33,5 ml = 53,4426 g = 0,3184 mol
Kohlenmonoxid: 0,1638 mmol
X = 0,0001638/0,3184 = 0,000514 Verbreitet ist die Angabe in X_2, wobei gilt:
X_2= X x 10000. Für CO in Tetrachlorethan bei 19,5°C gilt:
X_2 = 5,1429.
Zum Vergleich die Löslichkeit von CO in CCl_4 bei 298,15°K:
X_2 = 8,763 32 .

Der Bunsenkoeffizient α ist eine andere Möglichkeit die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten auszudrücken. Er gibt die Zahl der Milliliter Gas an, die sich bei 1 atm Druck und 0°C in einem Milliliter Lösungsmittel lösen.

$$\alpha = \left[\left(V_g \frac{273,15}{T} \times \frac{P_g}{760}\right)\right]\left(\frac{1}{V_s}\right) \times \left(\frac{760}{P_g}\right)$$

V_g = Volumen des absorbierten Gases in ml

P_g = Gasdruck über der Lösung in Torr

V_s = Volumen des Lösungsmittels in ml

T = Temperatur in °K

Mit den Dampfdruckwerten für 1.1.2.2-Tetrachlorethan [33] extrapoliert man in einem van t'Hoff-Diagramm den Dampfdruck auf die Experimenttemperatur von 19,5°C.

Tabelle 1:

Druck: p [mm]	1	4,86	10	40	100	400	760
Temperatur [°C]	-3,8	19,5	33,0	60,8	83,2	124,0	145,9
ln p	0	1,58	2,30	3,69	4,60	5,99	6,63
1/Temp.x1000 [°K]	3,7	3,4	3,3	3,0	2,8	2,5	2,4

Diagramm 1 zeigt das dazugehörige van t'Hoff-Diagramm, in dem ln p gegen 1/T aufgetragen ist.

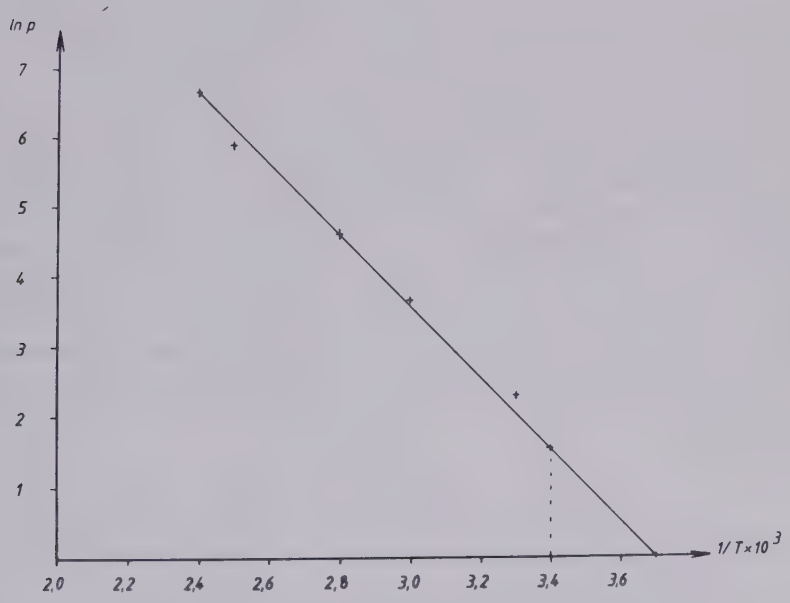

Diagramm 1

Der Dampfdruck über dem Lösungsmittel beträgt 4,86 Torr = 647,84 Pa. Der Gasdruck über der Lösung ist der momentane Atmosphärendruck vermindert um den Dampfdruck des Lösungsmittels. P_g = (766 - 4,86) Torr = 761,14 Torr.
Eingesetzt in die Gleichung für den Bunsenkoeffizienten α ergibt sich der Wert: α = 0,1088. Zum Vergleich die Löslichkeit

von CO in Dibrommethan bei 298,1°K: α = 0,0785 [35].

1.6.3. Gasvolumetrische Messungen

Als Lösungsmittel für die gasvolumetrischen Messungen wurde 1.1.2.2-Tetrachlorethan gewählt, da dieses Lösungsmittel einen hohen Siedepunkt von 146°C hat und so die Messung durch den Eigendampfdruck nicht verfälscht und andererseits Carbonyl-(chloro)gold genügend gut löst. Das Lösungsmittel wurde vorher mit Kohlenmonoxid gesättigt, um während der Reaktion die Meßergebnisse nicht durch sich lösendes CO zu verfälschen. Die Gasbürette, die Verbindungskapillare, der Reaktorkolben und die Tropfbürette wurden vor der Reaktion am Hochvakuum getrocknet und mit Kohlenmonoxid gespült.
Eine Lösung von Carbonyl(chloro)gold in 1.1.2.2-Tetrachlorethan wurde im Reaktorkolben vorgelegt und circa zwei Stunden thermostatisiert. Dann wurde aus einer Tropfbürette Cycloocten, ebenfalls in Tetrachlorethan gelöst, unter Rühren tropfenweise zugegeben und die CO-Entwicklung gemessen. Die Olefinlösung in der Bürette stand über einen seitlichen Ansatz unter schwachem CO-Druck, um das Aufsteigen von CO-Blasen aus dem Reaktorkolben und ein Vakuum in der Bürette zu verhindern.
Reaktion:

$$Au(CO)Cl + Olefin \longleftrightarrow Au(Olefin)Cl + CO$$

Für die molaren Mengen der an der Reaktion beteiligten Stoffe gilt:

$$\text{Molzahl Au(Olefin)Cl} = \text{Molzahl CO}_{\text{freigesetzt}}$$

$$\text{Molzahl Au(CO)Cl}_{\text{frei}} = \text{Molzahl Au(CO)Cl}_{\text{Start}} - \text{CO}_{\text{freigesetzt}}$$

$$\text{Molzahl Olefin}_{\text{frei}} = \text{Molzahl Olefin}_{\text{zugesetzt}} - \text{CO}_{\text{freigesetzt}}$$

Die Menge des gebildeten Goldchlorid-Olefinkomplexes entspricht der Menge des freigesetzten Kohlenmonoxids.

Die momentane Menge an freiem Carbonyl(chloro)gold entspricht der Startmenge abzüglich der Menge des freigesetzten CO. Die Menge an momentan freiem Olefin entspricht der zugefügten Olefinmenge vermindert um die Menge des freigesetzten CO. Mit den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer kann man anhand des Massenwirkungsgesetzes die Gleichgewichtskonstante K aufstellen:

$$\frac{[\text{Au Olefin Cl}] \times [\text{CO}]_{\text{gel.}}}{[\text{Au (CO) Cl}]_{\text{frei}} \times [\text{Olefin}]_{\text{frei}}} = K$$

Die Konzentration an gelöstem Kohlenmonoxid in Tetrachlorethan beträgt hierbei $4{,}9 \times 10^{-3}$ (siehe oben).

1. Umsetzung:
0,1048 g = 0,402 mmol Au(CO)Cl gelöst in 5 ml Tetrachlorethan wurden mit 1,1 ml einer 1,0076 molaren Cyclooctenlösung, entspricht 1,1084 mmol, umgesetzt. Bei vollständiger CO-Substitution von 0,402 mmol sollten unter den Reaktionsbedingungen, 20°C und 758 Torr, 9,69 ml CO freigesetzt werden. Gemessen wurden 8,4 ml was 0,348 mmol entspricht und ein Substitutionsgrad von 86,7 % bedeutet. Die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden.
Mit den Konzentrationen:

$[\text{Au(Olefin)Cl}] = 0{,}0571$ mol/l

$[\text{Au(CO)Cl}]_{\text{frei}} = 0{,}0088$ mol/l

$[\text{Olefin}]_{\text{frei}} = 0{,}1346$ mol/l

berechnet sich die Gleichgewichtskonstante K zu: K = 0,2552. Von der Reaktionslösung wurde ein Infrarotspektrum im Bereich der Carbonyl-Valenzschwingung aufgenommen. Die quantitative Auswertung zeigt eine Carbonyl(chloro)gold-Konzentration von 0,0022. Gegen Ende der Reaktion und auch während der Registrierung des IR-Spektrums kam es zur Zersetzung, so daß diese Werte nicht sehr genau sind.

2. Umsetzung:
0,1806 g = 0,694 mmol Au(CO)Cl gelöst in 8 ml Tetrachlorethan wurden mit 1,85 ml einer 1,01 molaren Cyclooctenlösung, entspricht 1,8685 mmol, umgesetzt. Bei vollständiger CO-Substitution von 0,694 mmol sollten unter den Reaktionsbedingungen, 22,5°C und 762 Torr, 16,77 ml CO freigesetzt werden. Gemessen wurden 15,55 ml was 0,644 mmol entspricht und einer Substitution von 92,8 % entspricht. Die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden.
Mit den Konzentrationen:

$[Au(Olefin)Cl]$ = 0,0654 mol/l

$[Au(CO)Cl]_{frei}$ = 0,0050 mol/l

$[Olefin]_{frei}$ = 0,1243 mol/l

berechnet sich die Gleichgewichtskonstante K zu: K = 0,515.
Auch hier wurde etwas Gold(I)-Verbindung zu Gold reduziert.

Weitere Versuche zeigten, daß es nicht möglich war unter diesen Versuchsbedingungen eine präzise Messung ohne Zersetzung durchzuführen. Es wurde deshalb eine Lösung von Carbonyl(chloro)-gold mit einer Lösung von Cycloocten, unter Kühlung mit Trockeneis/Aceton, umgesetzt und über Nacht in den Gefrierschrank gestellt. Danach wurde ein IR-Spektrum im Bereich der CO-Valenzbande aufgenommen, um die Restkonzentration an Carbonyl zu ermitteln.

Au(CO)Cl: 1,2786 g = 4,9095 mmol gelöst in 60 ml 1.1.2.-Tetrachlorethan.
Berechnete Konzentration: 0,0881
Mit IR gemessene Konzentration: 0,0974

Cycloocten: 7 ml einer 1,007 molaren Lösung entsprechen 7,057 mmol.

Die Restkonzentration an Carbonyl nach der Reaktion betrug 0,0061 mol/l, was bei 67 ml einer Menge von 0,409 mmol Au(CO)Cl entspricht. Die Substitution des Kohlenmonoxids betrug 91,7 %.
Aufgrund der thermischen Instabilität des Gold(I)chlorid-Cyclooctenkomplexes war es nicht möglich, anhand von

gasvolumetrischen Messungen eine genaue Aussage über die Gleichgewichtskonstante der Reaktion von Carbonyl(chloro)gold mit Cycloocten zu machen. Es konnte lediglich gezeigt werden, daß der Substitutionsgrad des Kohlenmonoxids durch Cycloocten bei etwa 90 % liegt.

1.7. cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid x Tetrachlorethan

1.7.1. Darstellung

Um Cycloocten-Gold(I)chlorid frei von metallischem Gold und in größeren Mengen darzustellen ist es vorteilhaft nicht von einer Carbonyl(chloro)gold-Lösung, sondern von einer Suspension auszugehen. Der Komplex ist löslicher als die Carbonylverbindung, so daß der sich bildende Cycloocten-Komplex in Lösung geht und nach Beendigung der Reaktion kein Rückstand mehr vorhanden ist. Stellt man die klare Lösung in den Gefrierschrank, so fallen über Nacht feine farblose Nadeln aus, die manchmal durch mitgefälltes Gold gefärbt sind. Gibt man nach dem Abfritten zum Filtrat kaltes Heptan, so fällt im Gefrierschrank wieder Produkt aus. Dies kann mehrmals wiederholt werden. Es war nicht möglich durch Zugabe von größeren Mengen Heptan das Cycloocten-Gold(chlorid) auf einmal auszufällen.
Die schnelle Verwitterung der Kristalle am Vakuum zu einem weißen Pulver war ein Hinweis darauf, daß die Kristalle Lösungsmittel enthalten.
Infrarotspektrum:
Das IR-Spektrum der Kristalle zeigte auch Banden von 1.1.2.2-Tetrachlorethan. Im IR-Spektrum des verwitterten Pulvers waren die Lösungsmittelbanden verschwunden.

1.7.2. Elementaranalyse

Auch die Elementaranalyse zeigt, daß in den Kristallen pro Molekül Cycloocten-Gold(I)chlorid ein Molekül Tetrachlorethan eingebaut ist. Aufgrund der thermischen Instabilität der Verbindung konnte nur eine Chloranalyse durchgeführt werden.

1.7.3. Gaschromatographische Untersuchungen

Zur gaschromatographischen Untersuchung wurden einige Kristalle in einem mit einem Gummiseptum verschlossenen Head-space-Gläschen bei Raumtemperatur stehengelassen bis Zersetzung zu metallischem Gold eingetreten war. Dann wurde aus dem Gasraum eine Probe entnommen und aufgetrennt. Das Chromatogramm zeigte cis-Cycloocten und 1.1.2.2-Tetrachlorethan; trans-Cycloocten konnte nicht gefunden werden. Dies bedeutet, daß nur der cis-Anteil des cis-trans-Cyclooctengemisches mit Carbonyl(chloro)gold reagiert hat, oder daß lediglich der cis-Komplex isoliert werden konnte.
GC-Daten: Säule OV 17, 4m; Temperaturprogramm 30-110°C, 10°C/min.; Dedektor FID
Retentionszeiten: cis-Cycloocten 4,30; 1.1.2.2-Tetrachlorethan 7,04.
Es wurde versucht die Kristallstruktur des cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid x Tetrachlorethan zu ermitteln, was nicht gelang, da sich der Kristall auch bei Kühlung auf -80°C im Röntgenstrahl zu schnell zersetzte. Es wurde deshalb versucht ein Lösungsmittel zu finden, aus dem der Komplex lösungsmittelfrei auskristallisiert, da Kristalle ohne Solvatmoleküle oft stabiler sind als solche mit Solvatmolekülen im Kristallgitter.

1.8. cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid

1.8.1. Darstellung

Zu einer Suspension von Carbonyl(chloro)gold in Toluol mit einigen Millilitern Methylenchlorid, um die Löslichkeit zu erhöhen, wird unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Kühlen mit Trockeneis/Aceton, Cycloocten im Überschuß zugetropft. Man arbeitet unter CO-Atmosphäre. Um die Reaktion zu starten entfernt man für kurze Zeit das Kältebad. Nachdem die Reaktion angesprungen ist, ersichtlich an der Gasentwicklung, kühlt und rührt man weiter bis zur vollständigen Umsetzung des Au(CO)Cl, was mit einem IR-Spektrum im Bereich der CO-Valenzschwingung kontrolliert wird. Die farblose Lösung wird in den Gefrierschrank gestellt, wo über Nacht farblose Plättchen auskristallisieren. Die Kristalle werden unter Kühlen abgefrittet. Aus dem Filtrat fällt im Gefrierschrank weiteres Produkt. Die Lösung und auch die Kristalle können durch entstandenes Gold gefärbt sein.
Im Vakuum verwittern die Kristalle nicht. Sie zersetzen sich jedoch, unter Erhalt ihrer äußeren Form, zu Gold. Im Infrarotspektrum sind keine Banden des 1.1.2.2-Tetrachlorethan mehr vorhanden.

1.8.2. Elementaranalyse

Die Werte entsprechen denen für den Komplex ohne Lösungsmittel.

1.8.3. Gaschromatographische Untersuchung

Im Gaschromatogramm konnte kein Peak für Lösungsmittel gefunden werden. Die Messung wurde wie oben beschrieben durchgeführt.

1.8.4. Infrarot-Spektren von Au(CO)Cl und $C_8H_{14}AuCl$

Bild 4 zeigt das Spektrum von Au(CO)Cl im FIR-Bereich.

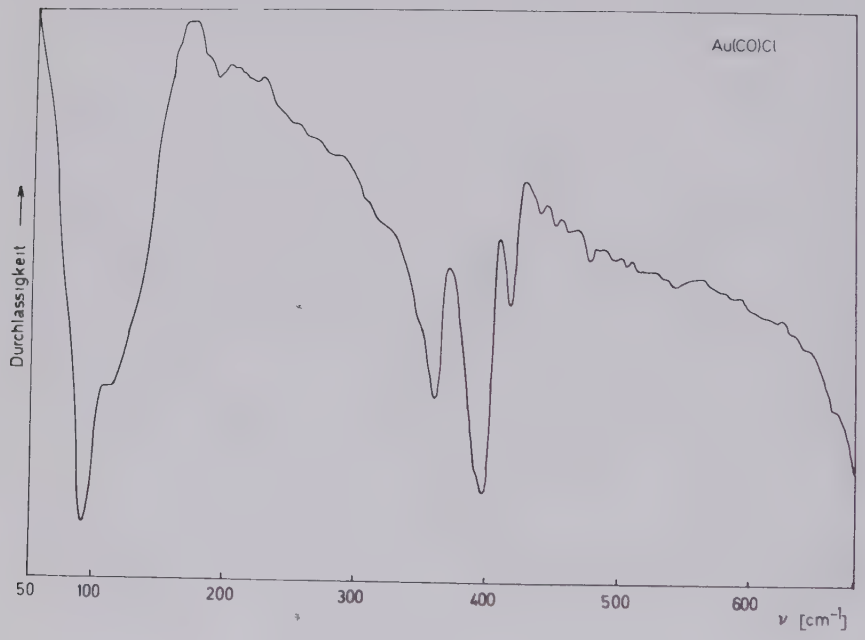

Abbildung 4

Bild 5 zeigt das Spektrum von cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid im FIR-Bereich.

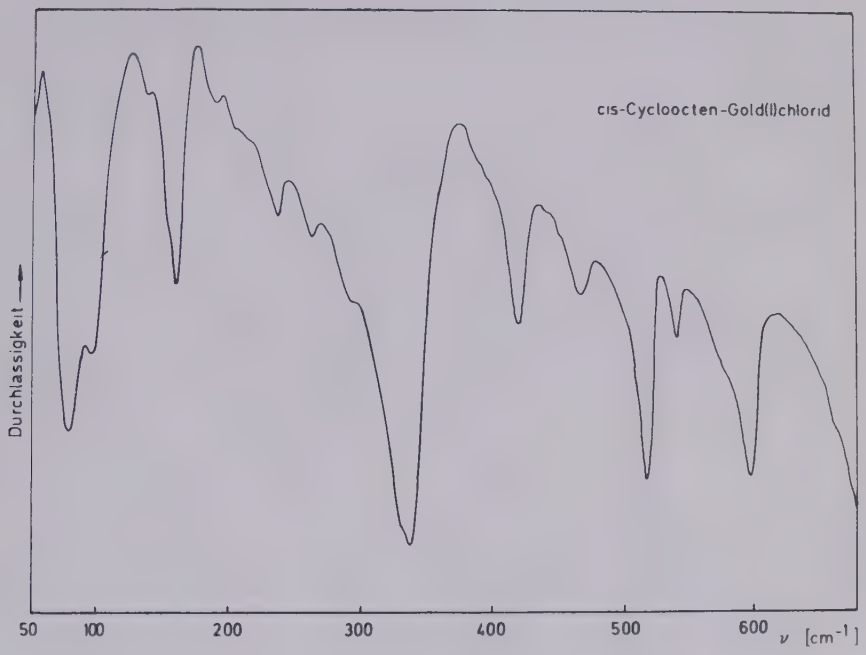

Abbildung 5

Bild 6 zeigt IR-Spektren im Bereich 1800 - 1500 cm^{-1} von

a) cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid in sym.Tetrachlorethan.
b) Reaktionslösung von Au(CO)Cl und Cycloocten nach der Reaktion. Man sieht die C=C-Valenzbande sowohl des freien als auch des komplexierten Olefins. Aufnahme in sym.Tetrachlorethan.
c) Cycloocten (pur).

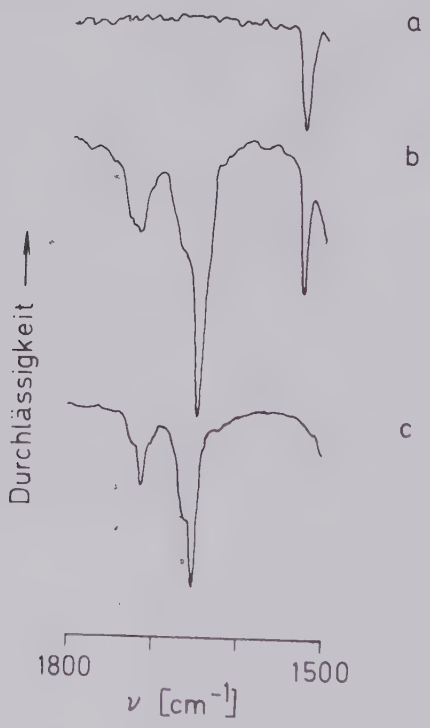

Abbildung 6

Bandenzuordnung von Au(CO)Cl:

2163 cm^{-1} m ν-CO (in $C_2H_2Cl_4$)

418 cm^{-1} m ν-AuC

397 cm^{-1} s δ-AuCO

360 cm^{-1} m ν-AuCl Schulter durch Cl_{35} und Cl_{37}

91 cm^{-1} s δ-ClAuC

(m = mittel, s = stark)

Bandenzuordnung von cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid:

1525 cm^{-1}, sch ν-C=C (in $C_2H_2Cl_4$)

540 cm^{-1} sch symmetrische Au-C=C-Schwingung A1

516 cm^{-1} s antisymmetrische AuC=C-Schwingung B1

337 cm^{-1} s ν-AuCl Schulter

78 cm^{-1} s δ-ClAuC

(sch = schwach, s = stark)

Die C=C-Valenzschwingungsbande des komplexierten Cycloocten bei 1525 cm^{-1} ist gegenüber dem freien Cycloocten um 123 cm^{-1} nach niedrigerer Wellenzahl verschoben. Diese Bindungsschwächung erklärt sich dadurch, daß Elektronendichte aus der C=C-Doppelbindung für die σ-Donorbindung zum Gold abgezogen wird.

Vergleicht man die Au-Cl-stretching-Schwingung in Au(CO)Cl bei 360 cm^{-1} mit denen anderer linearer AuCl-Verbindungen, zum Beispiel Ph_3PAuCl mit ν-AuCl = 329 cm^{-1} [36] so sieht man, daß sie nach höheren Wellenzahlen verschoben ist, was eine Bindungsstärkung bedeutet. Dies erklärt sich durch den Transeffekt bei linearen Verbindungen. CO ist, verglichen mit Ph_3P, gegenüber Au(I) ein schwächerer Ligand, weshalb die Bindung zum gegenüberliegenden Liganden, dem Chlor verstärkt wird. Die ν-AuCl-Bande hat eine Schulter. Diese Aufspaltung der Bande in zwei Teilbanden wird durch die beiden Chlorisotope Cl_{35} und Cl_{37} bedingt [36].

Im cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid erscheint die Bande ν-AuCl bei 337 cm^{-1} was zeigt, daß in dieser Verbindung das Chlor schwächer

an das Gold gebunden ist als im Carbonyl(chloro)gold. Aufgrund des Transeffekts bedeutet dies gleichzeitig eine Bindungsverstärkung zum gegenüberliegenden Liganden, dem Cycloocten. Dies wird auch durch die spontan verlaufende Substitution des Kohlenmonoxids durch Cycloocten bestätigt.
Die beiden Schwingungen bei 516 cm^{-1} und 540 cm^{-1} sind die Metall-Cycloocten-stretching- und die Metall-Cycloocten-Deformations-Schwingung, welche, abhängig von Metall und Olefin, gewöhnlich im Bereich zwischen 500 cm^{-1} und 350 cm^{-1} auftreten. Bei den anderen beiden Metallen der ersten Nebengruppe in der Oxidationsstufe +1, Cu(I) und Ag(I) wurden diese Schwingungen nicht beobachtet [37-39].

1.8.5. Kristallstruktur von cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid

Zur Bestimmung der Struktur wurde ein farbloses cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid-Kristallplättchen in der Kälte mit Schliffett auf die Spitze eines Glasfadens geklebt und unter Stickstoffkühlung bei -60°C auf einer Buerger Präzessionskamera mit MoKα-Strahlung vermessen. Entlang den Achsen a und c wurden jeweils mehrere Schichtlinien aufgenommen. Die Laue-Symmetrie: m m m und die systematischen Auslöschungen

$$0\ k\ l: \quad \text{mit } k \neq 2n$$

$$h\ 0\ l: \quad \text{mit } l \neq 2n$$

waren für die orthorhombische Raumgruppe Pbcm (Nr.57) [40] erfüllt. Da sich der Kristall während der Messung zersetzte, wurde für die Messung auf dem Einkristalldiffraktometer ein neuer Kristall verwendet.
Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS wurden die genauen Gitterkonstanten mit Hilfe von 25 genau vermessenen Reflexen mit hoher Intensität und hohem Beugungswinkel bei -80°C bestimmt. In der nachfolgenden Rechnung zeigte es sich, daß es nötig war, die anfänglich gewählte Raumgruppe in die orthorhombische Raumgruppe Pca21 (Nr.29) [40]

zu transformieren. Nach der Achsentransformation ergeben sich die Gitterkonstanten:

$$a = 2311{,}50 \pm 0{,}42 \text{ pm}$$

$$b = 541{,}85 \pm 0{,}27 \text{ pm}$$

$$c = 735{,}55 \pm 0{,}17 \text{ pm}$$

Zahl der Moleküle in der Elementarzelle: Z = 4

Das Volumen der Elementarzelle beträgt $921{,}3 \times 10^6$ pm^3. Schätzt man die Zahl der Atome in der Elementarzelle nach der Methode von Kempster und Lipson [41] ab, so kommt man auf fünf Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zur Intensitätsmessung wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer, unter Stickstoffkühlung bei -80°C mit monochromatischer MoKα-Strahlung und ω/Θ scan, 3003 Reflexe mit einem Beugungswinkel Θ zwischen 3° und 30° gemessen und bezüglich der Vorpolarisation des Graphitmonochromators, des Lorentz- und des Polarisationsfaktors korrigiert. Nach der Mittelung über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters verblieben noch 935 symmetrieunabhängige Reflexe mit einer Intensität größer oder gleich 3σ. Da sich der Kristall während der Messung etwas zersetzte, wurden die Intensitäten mit dem Programm DECAY korrigiert. Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe einer Patterson- und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen. Mit den Harker-Symmetrien für die Raumgruppe Pca21 (2x 2y 1/2 ; 1/2 2y 0 ; 2x-1/2 0 1/2) war es möglich, die Lagen für das Gold und das Chlor zu ermitteln. In den nachfolgenden Verfeinerungen konnten drei Ringatome gefunden werden. Nach einer Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS konnten auch die restlichen Kohlenstoffatome lokalisiert werden. Die Protonen wurden in der Differenz-Fourier-Synthese nicht gefunden; ihre Lage wurde berechnet und in die Strukturfaktorrechnung mit einbezogen. Eine letzte Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für das Gold- und das Chloratom ergab den Gütefaktor R = 3,7 % *.

---

* Der Wert R ist definiert als:

$$R = \frac{\Sigma \| |F_o| - |F_c| \|}{\Sigma |F_o|}$$

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2 bis 4 zusammengefaßt.

Tabelle 2 : Ortsparameter und isotrope Temperaturparameter der Atome des cis-$C_8H_{14}AuCl$.
Die berechneten Parameter der Protonen sind mit * gekennzeichnet. Die Standardabweichungen sind in Klammern gesetzt.

Atom	x	y	z	B [10^4 pm^2]
Au	0,23285(2)	0,8620(1)	0,000	2,724(8)
Cl	0,2980 (2)	0,5484(6)	-0,004(2)	3,05 (6)
C1	0,1763 (6)	1,152 (3)	-0,091(2)	1,7 (2)
C2	0,1689 (8)	1,139 (4)	0,095(3)	2,7 (3)
C3	0,1228 (8)	1,072 (4)	0,209(3)	3,0 (4)
C4	0,0760 (8)	1,200 (3)	0,238(3)	2,8 (3)
C5	0,0355 (8)	1,244 (4)	0,073(3)	3,0 (3)
C6	0,0613 (8)	1,398 (4)	-0,078(3)	3,4 (4)
C7	0,0807 (8)	1,272 (3)	-0,249(3)	2,6 (3)
C8	0,1266 (7)	1,025 (3)	-0,213(3)	2,3 (3)
H1*	0,2073	1,2221	-0,1494	
H2*	0,2022	1,2126	0,1686	
H31*	0,1415	1,0390	0,3284	
H32*	0,1133	0,9128	0,1607	
H41*	0,0868	1,3627	0,2788	
H42*	0,0533	1,1237	0,3298	
H51*	0,0005	1,3189	0,1145	
H52*	0,0260	1,0838	0,0240	
H61*	0,0945	1,4842	-0,0270	
H62*	0,0335	1,5200	-0,1125	
H71*	0,1059	1,3924	-0,3189	
H72*	0,0499	1,2329	-0,3231	
H81*	0,1389	0,9360	-0,3156	
H82*	0,1039	0,8916	-0,1383	

Tabelle 3 : Anisotrope Temperaturparameter des Gold- und des Chloratoms des cis-Cycloocten-Gold(I)chlorids. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz:

$$\exp - 2\pi(U_{11}h^2a^* + U_{22}k^2b^* + U_{33}l^2c^* + 2U_{11}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{33}klb^*c^*)$$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au	0,0330(2)	0,0333(2)	0,0371(2)	0,0018(3)	-0,005(1)	-0,001(2)
Cl	0,045 (2)	0,036 (2)	0,034 (2)	0,008 (1)	0,028(3)	0,006(5)

Bild 7 zeigt die Molekülstruktur von cis-Cycloocten-Gold(I)-chlorid.

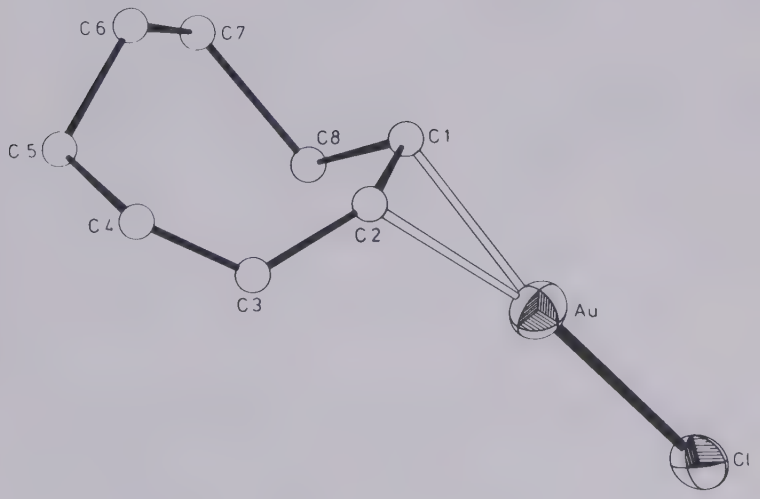

Abbildung 7

Tabelle 4 : Abstände und Winkel in cis-Cycloocten-Gold(I)-chlorid.
Berechnungen anhand der Atomkoordinaten von Tab. 2. Die Standardabweichungen sind in Klammern gesetzt. Die Bezeichnung der Atome siehe Bild 7.

Abstände in pm:			
Au - Cl	226,6(4)	C3 - C4	130,(3)
Au - C1	214,6(15)	C4 - C5	154,(3)
Au - C2	221, (2)	C5 - C6	151,(3)
C1 - C2	138, (2)	C6 - C7	150,(3)
C1 - C8	160, (2)	C7 - C8	173,(3)
C2 - C3	140, (3)		
Winkel in Grad:			
Cl - Au - C1	160,9(5)	C1 - C2 - C3	134,(2)
Cl - Au - C2	162,2(6)	C2 - C3 - C4	126,(2)
C1 - Au - C2	36,9(6)	C3 - C4 - C5	117,(2)
Au - C1 - C2	74, (1)	C4 - C5 - C6	115,(2)
Au - C1 - C8	107, (1)	C5 - C6 - C7	119,(2)
C2 - C1 - C8	116, (1)	C6 - C7 - C8	114,(2)
Au - C2 - C1	69, (1)	C1 - C8 - C7	101,(1)
Au - C2 - C3	121, (1)		

1.8.6. Diskussion der Struktur von cis-Cycloocten-Gold(I)-chlorid

Die Kristallstruktur von $C_8H_{14}AuCl$ besteht aus monomeren Komplexen, wobei das Gold(I)-Atom linear von Chlor und cis-Cycloocten umgeben ist. Die Koordination des Cycloocten an das Gold erfolgt von der C=C-Doppelbindung aus, so daß ein π-Komplex gebildet wird. Der Abstand Au-Cl mit 226,6 pm entspricht dem

erwarteten Wert (226,1 pm in Au(CO)Cl [6] und 229,3 bzw. 226,0 pm in $(py_2Au)^+$ $(AuCl_2)^-$ [42]). Der Abstand des Goldatom zum Zentrum der Achse der Doppelbindung beträgt 206,5 pm. Der kürzeste Gold-Gold-Abstand ist mit 375,8 pm zu groß, als daß man Metall-Metall-Wechselwirkungen erwarten könnten. Die unterschiedlichen Abstände im Ring können nicht interpretiert werden; sie sind vermutlich durch die schlechte Qualität der Kristalle bedingt. Splitpositionen im Ring können ausgeschlossen werden, da ihre Berechnung zu keinem sinnvollen Ergebnis führt.

Bild 8 zeigt die Anordnung der Moleküle in der orthorhombischen Elementarzelle. Um die Anordnung besser zu sehen wurden acht Moleküle gezeichnet.

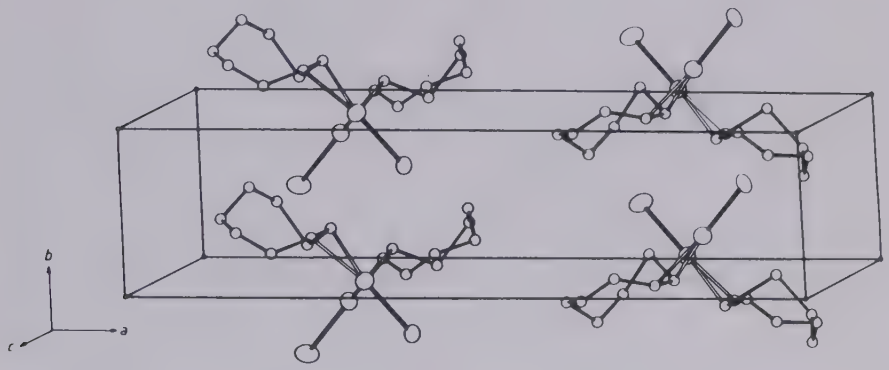

Abbildung 8

1.9. Umsetzung von Norbornen mit Au(CO)Cl

1.9.1. Darstellung von Norbornen-Gold(I)chlorid

Die Darstellung des Komplexes erfolgte analog der Darstellung des Cycloocten-Komplexes.
Zu einer Lösung von Au(CO)Cl in 1.1.2.2-Tetrachlorethan wird unter Rühren und Kühlen mit einem Trockeneis/Aceton-Kältebad eine Lösung von Norbornen, ebenfalls in 1.1.2.2-Tetrachlorethan, im Überschuß zugetropft. Um die Reaktion zu starten entfernt man die Kühlung für kurze Zeit, bis sich der Reaktionsbeginn durch Gasentwicklung anzeigt. Dann kühlt man sofort wieder und tropft so lange Olefinlösung zu, bis die Reaktion zum Stillstand gekommen ist. Das Reaktionsende erkennt man am Aufhören der CO-Entwicklung. Vor und während der Reaktion entnimmt man mit einer Spritze Lösungsproben und prüft im IR-Spektrum anhand der Bande ν-CO bei 2163 cm^{-1} die Konzentration an freiem Au(CO)Cl in der Lösung. Bei einem Substitutionsgrad von etwa 90 % kommt die Reaktion, trotz großem Olefinüberschuß und mehrtägigem Stehenlassen, zum Stillstand. Im IR-Spektrum zeigt die Lösung zusätzlich zu der C=C-Valenzbande des freien Norbornen bei 1568 cm^{-1} [43] eine Bande bei 1465 cm^{-1}, die der C=C-Valenz des komplexierten Norbornens entspricht.

Die Lösung wird in den Gefrierschrank gestellt, wo über Nacht farblose, sehr feine Kristallplättchen fallen, die unter Kühlung abgefrittet werden können, wobei sie in der Fritte zusammenkleben. Durch Zugabe von kaltem Heptan zum Filtrat erhält man im Gefrierschrank noch mehrere Fällungen.
Ein IR-Spektrum der Kristalle zeigt, daß sie kein Lösungsmittel enthalten. Für eine Kristallstrukturanalyse sind sie zu dünn und durch das Abfritten so zusammengeklebt, daß sie nicht einzeln isoliert werden konnten.
Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich zu Gold, können aber in einem Schlenkrohr viele Monate im Gefrierschrank aufbewahrt werden.
Nimmt man anstatt 1.1.2.2-Tetrachlorethan Methylenchlorid als Lösungsmittel und arbeitet nicht mit einer Au(CO)Cl-Lösung

sondern mit einer Suspension, so erhält man etwas dickere, besser ausgebildete Kristallplättchen, unter denen sich auch Einkristalle befinden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet sind.

1.9.2. Gasvolumetrische Messung der Reaktion von Au(CO)Cl mit Norbornen

Verglichen mit den Messungen am Cycloocten-Komplex wurde die Reaktionsführung etwas variiert, um eine eventuelle Zersetzung des Au(CO)Cl beim Lösen kontrollieren zu können. Der Aufbau entsprach dem beim Cycloocten-Komplex.
Im Reaktorkolben wurde festes Au(CO)Cl und eine kleine leicht zerbrechliche Glasampulle mit einer definierten Lösung von Norbornen in 1.1.2.2-Tetrachlorethan vorgelegt. Aus der Tropfbürette wurde nun sym.-$C_2H_2Cl_4$ zugegeben, so daß sich das Carbonyl-(chloro)gold löste. Trat beim Lösen Zersetzung auf, so konnte die zersetzte Menge aufgrund des freiwerdenden CO in der Gasbürette bestimmt werden. Diese Menge wurde dann bei der Rechnung von der Au(CO)Cl-Einwaage abgezogen. Dann wurde der Magnetrührer eingeschaltet und mit dem Rührfisch die Glasampulle zerbrochen und so die Reaktion gestartet.
Die Gasbürette und die damit verbundenen Geräte wurden vor der Messung am Vakuum getrocknet und mit CO beschickt. Das Lösungsmittel war CO-gesättigt und die Ampulle wurde unter CO gefüllt und abgeschmolzen. Vor der Reaktion wurden alle Teile mehrere Stunden thermostatisiert. Gemessen wurde im Bereich von circa 21,5°C und 0°C. Wenn möglich wurde nach der Reaktion die Restkonzentration an freiem Au(CO)Cl mit Hilfe der CO-Valenzbande im IR bestimmt.

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der gasvolumetrischen Messung.

Tabelle 5 :

Messung:	1	2	3	4	5	6	
Au(CO)Cl:							
Einwaage:	1,3071	1,4107	1,0640	1,2856	0,6735	1,4065	[mmol]
Start:	1,3008	1,3943	1,0537	1,2773	0,6735	1,4065	[mmol]
Norbornen:	1,288	0,708	0,519	0,6293	0,3634	0,7268	[mmol]
CO:	1,1350	0,6871	0,4954	0,6126	0,3386	0,6984	[mmol]
Druck:	759,0	759,0	763,5	755,0	717,0	715,1	[Torr]
Temperatur:	21,9	21,8	21,5	21,6	0,0	0,0	[^{o}C]
[AuNorCl]:	4,86	2,04	3,15	2,78	1,67	3,39	[mol/lx10^{2}]
[Au(CO)Cl]:	0,74	2,10	3,53	3,02	1,65	3,44	[mol/lx10^{2}]
[Nor]:	0,66	0,06	0,26	0,08	0,12	0,14	[mol/lx10^{2}]
$[Au(CO)Cl]_{IR}$:	0,57	2,81	2,29	3,47			[mol/lx10^{2}]
K:	4,91	7,93	2,93	5,88	4,06	3,50	
Umsatz Nor:	88,1	93,9	92,4	93,6	93,2	96,1	[%]
Au(CO)Cl/Nor:	1/1,04	1/0,52	1/0,51	1/0,51	1/0,54	1/0,52	

Au(CO)Cl Einwaage = In den Reaktorkolben eingewogene Menge an Au(CO)Cl; Au(CO)Cl Start = Au(CO)Cl-Menge nach dem Lösen; Norbornen = Norbornen-Menge in der Glasampulle; Druck = Luftdruck während der Reaktion; Temperatur = Reaktionstemperatur; [AuNorCl] = Konzentration an Norbornen-Gold(I)chlorid in der Reaktionslösung; [Nor] = Konzentration an Norbornen in der Lösung ; $[Au(CO)Cl]_{IR}$ = Durch IR-Messung ermittelte Konzentration an Au(CO)Cl nach der Reaktion; K = Gleichgewichtskonstante der Reaktion; Umsatz Nor = Komplexierte Menge Norbornen, wobei die eingesetzte Norbornen-Menge gleich 100 % gesetzt wird; Au(CO)Cl/Nor = Verhältnis der Reaktanten Au(CO)Cl und Norbornen.

Trägt man in einem Diagramm den natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K als Funktion der reziproken Temperatur auf, so erhält man gewöhnlich eine Gerade mit der Steigung $-\Delta H^{o}/R$, aus der man dann den Wert für ΔH^{o} ermitteln kann. Die Werte für ln K und 1/T sind in Tabelle 6 aufgelistet:

Tabelle 6 :

K	4,91	7,93	2,93	5,88	4,06	3,50	
T	294,05	294,95	294,65	294,75	273,15	273,15	[^{o}K]
ln K	1,5913	2,0702	1,0750	1,7716	1,4012	1,2528	
$1/T \times 10^{3}$	3,401	3,390	3,394	3,393	3,661	3,661	[$1/^{o}$K]

In den vorliegenden Messungen streuen die Werte jedoch zu sehr, als daß man eine derartige Auswertung machen könnte. Die Gleichgewichtskonstante scheint jedoch unabhängig von der Temperatur zu sein, da auch Messungen bei -10^{o}C ähnliche Werte ergeben [43]. Die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt sich jedoch mit abnehmender Temperatur.

1.9.3. IR-Spektrum von Norbornen-Gold(I)chlorid

Abbildung 9 : IR-Spektrum von Norbornen-Gold(I)chlorid im FIR-Bereich.

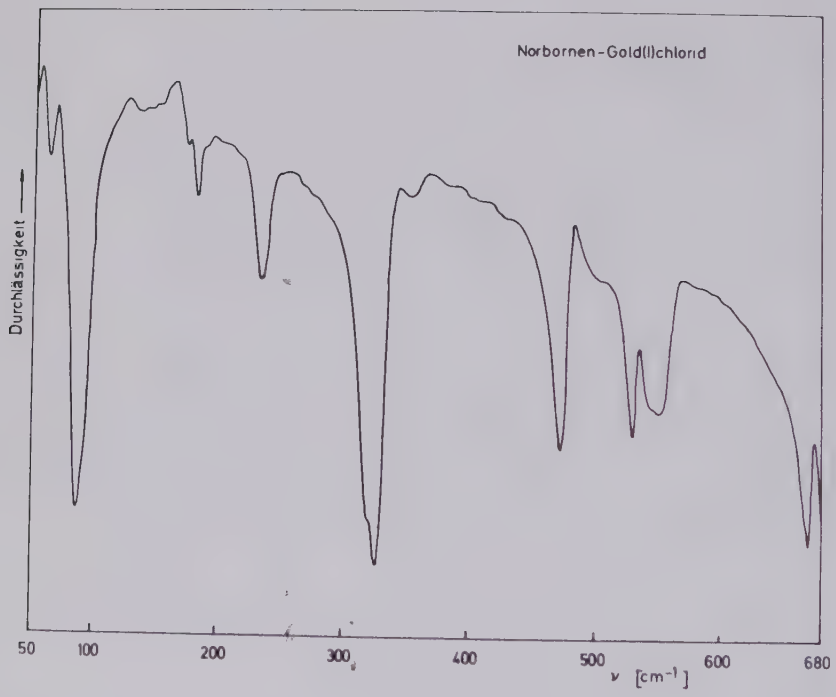

Abbildung 9

Abbildung 10 : IR-Spektrum in sym. Tetrachlorethan im Bereich von 1400 - 1800 cm^{-1} von
a) Norbornen
b) Norbornen-Gold(I)chlorid.
Die C=C-Valenzbande erscheint durch Überlagerung mit einer anderen Bande als Duplett.

Bandenzuordnung bei Norbornen-Gold(I)chlorid:

1465 cm^{-1}	sch	ν C=C (in $C_2H_2Cl_4$)
552 cm^{-1}	m	Schulter sym. Au-Norb.-Schwingung A1
531 cm^{-1}	m	antisym. Au-Norb.-Schwingung B1
327 cm^{-1}	s	Schulter ν Au-Cl Schulter durch Chlorisotope
78 cm^{-1}	s	δ Cl-Au-C

sch = schwach, m = mittel, s = stark

Die Valenzschwingungsfrequenz ν-C=C des Norbornens wird durch die Komplexierung um 103 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben; von 1568 cm^{-1} nach 1465 cm^{-1}. Die Au-Cl-Valenzschwingung erscheint bei 327 cm^{-1}, was verglichen mit dem Cycloocten-AuCl-Komplex (337 cm^{-1}) eine Bindungsschwächung bedeutet. Sie ist vergleichbar mit der Au-Cl-Valenz in Ph_3PAuCl, die bei 329 cm^{-1} liegt [36]. Folgt man dem Modell des Transeffekts, so ist Norbornen fester an das Gold komplexiert als Cycloocten. Dafür spricht auch die höhere Lage der Gold-Norbornenschwingungen bei 552 cm^{-1} und 531 cm^{-1}, entgegen 540 cm^{-1} und 516 cm^{-1} beim cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid.

1.9.4. Kristallstruktur von Norbornen-Gold(I)chlorid

Zur Strukturbestimmung wurde ein dreieckiges farbloses Norbornen-Gold(I)chlorid-Kristallplättchen mit den Seitenlängen 0,35 x 0,50 x 0,75 mm und 0,04 mm Dicke, in der Kälte mit Schliffett auf einen Glasfaden geklebt und auf eine Buerger-Präzessionskamera gesetzt. Mit MoKα-Strahlung wurden entlang der drei Achsen unter Stickstoffkühlung bei -60°C mehrere Schichten vermessen. Die Auswertung der Filmaufnahmen ergab die Laue-Symmetrie: m m m und die systematischen Auslöschungen:

h k l mit h + l ≠ 2n

h k 0 mit k ≠ 2n

In der nachfolgenden Rechnung konnte die Struktur in der orthorhombischen Raumgruppe Ama2 (Nr.40) [40] gelöst werden, welche diese Auslöschungsbedingungen erfüllt.
Mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS wurden anhand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Intensität und hoher Beugungswinkel bei -80°C die genauen Gitterdaten bestimmt:

a = 569,66 ± 0,24 pm

b = 2024,10 ± 1,10 pm

c = 662,01 ± 0,21 pm

Zellvolumen = 763 x 10^3 pm^3.

Schätzt man nach Kempster und Lipson [41] die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle, so ergibt sich die Zahl 4,7. Die Raumgruppe Ama2 läßt eine Anzahl von 4 Molekülen in der Zelle erwarten.

Die Intensitätsmessung erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer bei -80°C mit monochromatischer MoKα-Strahlung und ω/Θ scan. In einem Beugungswinkelbereich von 3° bis 28° wurden 3054 Reflexe vermessen und im Hinblick auf die Vorpolarisation des Graphitmonochromators, des Lorentz- und des Polarisationsfaktors korrigiert. Nachdem über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters gemittelt wurde, verblieben noch 1393 symmetrieunabhängige Reflexe, deren Intensität größer oder gleich drei σ war.
Die Intensitäten wurden bezüglich der Absorption mit dem Programm EAC korrigiert, wobei, bedingt durch die Plättchenform des Kristalls, die Transmission zwischen 14,9 % und 99,8 % lag.
Mit den Harker-Symmetrien für die spezielle Lage auf der Spiegelebene konnten die Koordinaten für die Lagen des Gold- und des Chloratoms mit Hilfe der Patterson-Synthese gefunden werden. In nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen wurden dann die Lagen der Ringatome lokalisiert, wobei das C-Atom der 1er-Brücke ebenfalls auf der Spiegelebene liegt. Die Protonen konnten in der Differenz-Fourier-Synthese nicht gefunden werden. Ihre Lage wurde berechnet und in die Strukturfaktorberechnung mit einbezogen. Nachdem die Temperaturfaktoren für Gold und Chlor anisotrop berechnet wurden, ergab die Verfeinerung einen R-Wert von 8,5 %.

Die Tabellen 7 - 9 zeigen die Ergebnisse der Strukturbestimmung. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abbildung 11.

Tabelle 7 : Ortsparameter und isotrope Temperaturparameter der Atome des $C_7H_{10}AuCl$.
Die berechneten Parameter der Protonen sind mit * gekennzeichnet. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B [10^4 pm^2]
Au	0,250	0,49012(8)	0,000	2,15(2)
Cl	0,250	0,5688 (7)	-0,288(2)	2,5 (2)
C1	0,128(5)	0,420 (2)	0,265(6)	3,6 (7)
C2	0,073(4)	0,353 (2)	0,167(5)	2,0 (5)
C3	0,130(5)	0,304 (2)	0,360(5)	2,7 (6)
C4	0,250	0,340 (2)	-0,01 (1)	2,5 (6)
H1*	0,0336	0,4541	0,3179	
H2*	-0,0599	0,3486	0,1033	
H31*	0,0737	0,2616	0,3320	
H32*	0,0737	0,3198	0,5091	
H41*	0,2499	0,3705	-0,1405	
H42*	0,2500	0,2961	-0,0747	

Tabelle 8 : Anisotrope Temperaturparameter des Gold- und des Chloratoms des Norbornen-Gold(I)chlorids.
Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz:

$$\exp - 2\pi(U_{11}h^2a^* + U_{22}k^2b^* + U_{33}l^2c^* + 2U_{11}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{33}klb^*c^*)$$

Die Standardabweichungen sind in Klammern gesetzt.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au	0,0345(6)	0,0300(7)	0,0171(5)	0	0	0,001(2)
Cl	0,035 (5)	0,046 (7)	0,014 (4)	0	0	0,0085

Bild 11 zeigt die Molekülstruktur von Norbornen-Gold(I)chlorid.

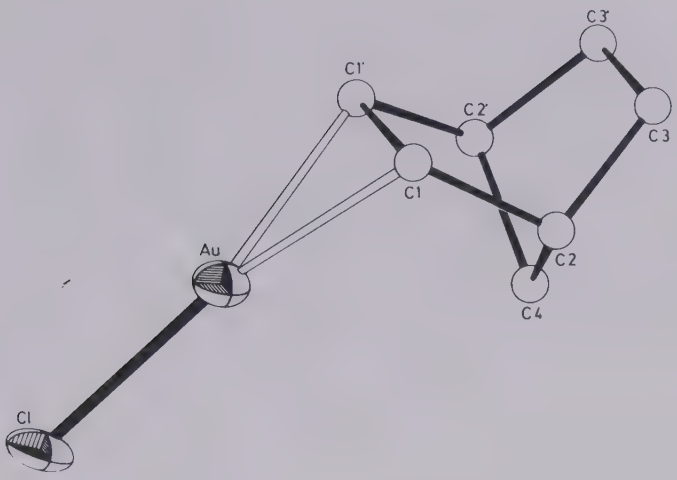

Abbildung 11

Die Lagen der Atome C1', C2' und C3' werden durch die Spiegelebene, auf der Au, Cl und C4 liegen, erzeugt.

Tabelle 9 : Abstände und Winkel in Norbornen-Gold(I)chlorid. Berechnungen anhand der Atomkoordinaten von Tab.7. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 11.

Abstände in pm			
Au - Cl	228,6(11)	C2 - C3	152, (4)
Au - C1	223, (4)	C2 - C4	156, (6)
Au - C1'	223,0(1)	C2'- C3'	151,9(0)
C1 - C1'	162, (3)	C2'- C4	156, (5)
C1 - C2	151, (5)	C3 - C3'	159, (3)
C1'- C2'	151,0(0)		

Fortsetzung Tabelle 9 :

Winkel in Grad			
Cl - Au - C1	158,7 (9)	C1 - C2 - C4	102, (3)
Cl - Au - C1'	158,68(2)	C3 - C2 - C4	100, (3)
C1 - Au - C1'	42,6 (9)	C1'- C2'- C3'	104,65(0)
Au - C1 - C1'	69, (1)	C1'- C2'- C4'	102, (2)
Au - C1'- C1	69, (1)	C3'- C2'- C4	100, (2)
C1'- C1 - C2	104, (2)	C2 - C3 - C3'	104, (2)
C1 - C1'- C2'	104, (1)	C2'- C3'- C3	104, (1)
C1 - C2 - C3	105, (2)	C2 - C4 - C2'	97, (4)

1.9.5. Diskussion der Struktur von Norbornen-Gold(I)chlorid

Norbornen-Gold(I)chlorid liegt monomer vor, wobei das Gold von Norbornen und Chlor linear koordiniert wird. Norbornen ist über die π-Bindung an das Gold gebunden, so daß ein π-Komplex vorliegt. Der Abstand vom Gold zum Zentrum der Doppelbindung beträgt 207,7 pm. Der Gold-Chlor-Abstand liegt mit 228,6 pm im erwarteten Bereich (beim cis-Cycloocten-Gold(I)-chlorid bei 226,6 pm). Der kürzeste Gold-Gold-Abstand beträgt 333,4 pm und ist somit für Metall-Metall-Wechselwirkungen zu groß. Das Molekül enthält eine Spiegelebene, auf der die Atome Cl, Au und C4 liegen und die durch die Bindungen C1 - C1' und C3 - C3' geht. Dies, zusammen mit der geringen Qualität der vermessenen Kristalle dürfte die Ursache dafür sein, daß die beiden Abstände C1 - C1' und C3 - C3' zu groß sind, da ein etwaiger Fehler durch die Spiegelung verdoppelt wird. Die anderen Abstände, auf welche die Spiegelebene keinen Einfluß hat, liegen im üblichen Bereich.

Bild 12 zeigt die Anordnung der Moleküle in der orthorhombischen Elementarzelle.

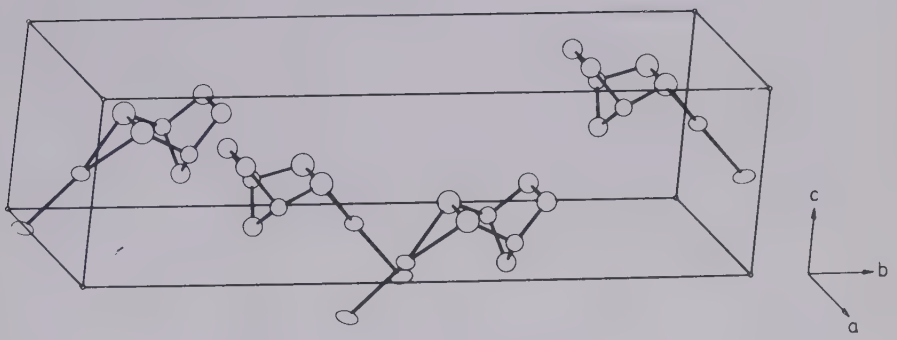

Abbildung 12

2. Umsetzung von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit Lewis-Säuren

Aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoff können Metall-nitrido-Komplexe als Lewis-Basen reagieren. Mit Metallen entstehen dabei beispielsweise lineare Nitridobrücken M ≡ N - M, die polymere oder cyclische Strukturen ausbilden [44]. Es sind auch Reaktionen mit Bortrihalogeniden möglich. So berichten Dehnicke und Mitarbeiter [45] sowie Chatt und Heaton [46] über die Synthese von Komplexen mit der Baugruppe Re ≡ N - BX_3 (X = F, Cl, Br).

2.1. Umsetzung von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit PPh_3AuNO_3

Es wurde versucht $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit PPh_3AuNO_3 als Lewissäure umzusetzen, wobei man $(PMe_2Ph)_3ReCl_2NAuPPh_3$ als Produkt erwartet. Trotz vieler Versuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen konnte kein eindeutig definiertes einheitliches Reaktionsprodukt erhalten werden. Diese Reaktion wurde deshalb nicht weiter verfolgt, sondern es wurde versucht BCl_3 mit dem Rhenium-Komplex umzusetzen.

2.2. Umsetzung von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit BCl_3

$ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ reagiert bereits in der Kälte mit BCl_3. Tropft man gekühltes BCl_3 zu einer Lösung des Nitridokomplexes in Methylenchlorid, so färbt sich die ursprünglich gelbe Lösung violett. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$ als dunkelrotes Pulver, welches, aus trockenem Ether umkristallisiert, nadelförmige violette Kristalle bildet, die an feuchter Luft zerfließen.

2.2.1. IR-Spektrum von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$

Bild 13 zeigt das IR-Spektrum von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$ im FIR-Bereich.

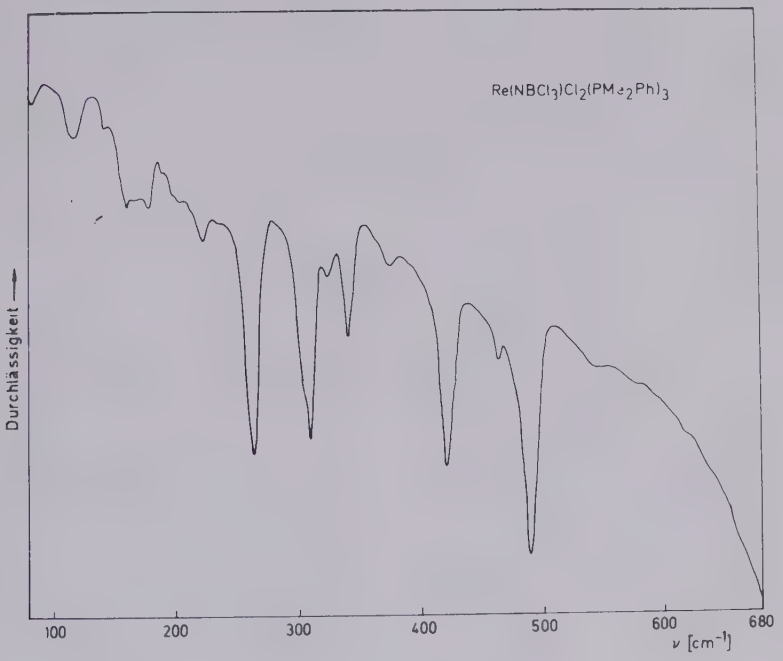

Abbildung 13

Bild 14 zeigt das IR-Spektrum von a) $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$ und b) $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$, im Bereich von 1000 - 1300 cm^{-1}. Man erkennt die Verschiebung der Re-N-Valenzbande.

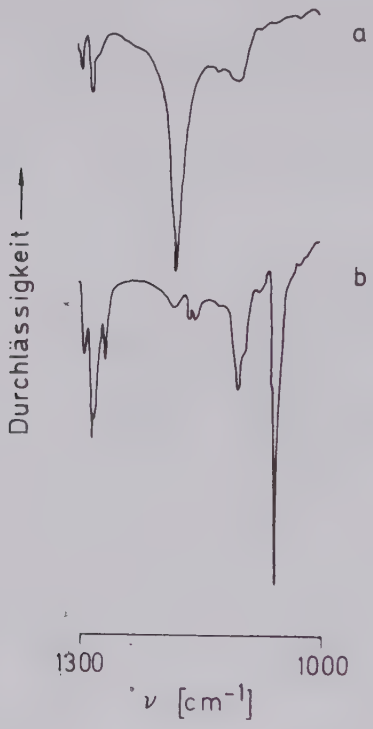

Abbildung 14

Die Re≡N-Valenzschwingung erscheint bei 1180 cm^{-1} und ist somit, verglichen mit der entsprechenden Schwingung des Ausgangskomplexes, um 119 Wellenzahlen nach höheren Werten verschoben [47]. Auch Chatt und Heaton [46] beobachteten bei einer Reihe analoger Nitrido- und Borylnitrenkomplexen nach der Addition von Bortrihalogenid an den Nitridoliganden eine Erhöhung der Re≡N-Valenzschwingungsfrequenz. Wie jedoch der, in Bezug zum Ausgangskomplex, verlängerte Re-N-Abstand zeigt, kann diese Frequenzerhöhung nicht auf einer Bindungsverstärkung beruhen.

Vielmehr ist bei den linearen Nitridobrücken der Nitrenkomplexe mit einer ausgeprägten Schwingungskopplung zwischen ν-(M≡N) und ν-(N-R) zurechnen, wodurch die Lage der M≡N-Valenz nach höheren und die Lage der N-R-Valenz nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird. Man kann hier deshalb die Lage der Valenzschwingungsfrequenzen nicht als direktes Maß für die Bindungsstärke ansehen.
Die beiden Absorptionen bei 264 cm^{-1} und 311 cm^{-1} entsprechen den Re-Cl-Valenzschwingungen. Dabei entspricht die Schwingung bei 264 cm^{-1} dem zum Stickstoff trans-ständigen Chlor, da dessen Bindung durch den Transeffekt des Borylnitrenliganden geschwächt wird.

2.2.2. Kristallstruktur von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$

Zur Bestimmung der Struktur wurde ein Kristall in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einer Buerger-Präzessionskamera mit CuKα-Strahlung vermessen. Entlang der Achsen a und c wurden bei Raumtemperatur jeweils mehrere Schichtlinien aufgenommen. Die Auswertung ergab die Laue-Symmetrie m m m und die systematischen Auslöschungen

$$0\ k\ l: \quad \text{mit } k+l \neq 2n$$

$$h\ k\ 0: \quad \text{mit } h \neq 2n,$$

so daß die beiden orthorhombischen Raumgruppen Pnma (Nr. 53) und Pn2/1a, entspricht der Standardaufstellung Pna2/1 (Nr.33) [40] in Frage kamen, von denen sich im Laufe der Strukturbestimmung letztere als richtig erwies.

Die Gitterkonstanten

$$a = 2069{,}9 \pm 0{,}5 \text{ pm}$$

$$b = 887{,}0 \pm 0{,}9 \text{ pm}$$

$$c = 1667{,}3 \pm 0{,}7 \text{ pm}$$

wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS mit CuKα-Strahlung anhand von 25 genau vermessenen Reflexen mit hoher Intensität und hohen Beugungswinkeln bestimmt. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $3061{,}16 \times 10^6$ pm^3. Verwendet man die Formel von Kempster und Lipson [41] um die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle abzuschätzen, so kommt man auf 4,8. Für die Raumgruppe Pn2/1a erwartet man eine Anzahl von 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Die Intensitätsmessung erfolgte ebenfalls auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer mit ω/Θ-scan. Es wurden 5759 Reflexe im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 3^o$ bis 65^o gemessen und in Bezug auf die Vorpolarisation des Graphitmonochromators, des Lorentz- und des Polarisationsfaktors korrigiert. Die gemessenen Intensitäten wurden bezüglich der Absorption mit dem Programm EAC korrigiert. Von den gemessenen Reflexen verblieben nach der Mittelung noch 2381 unabhängige Intensitätswerte mit $I \geq 3\,\sigma$. Aus den Harker-Symmetrien einer Pattersonsynthese konnte die Lage des Re-Atoms bestimmt werden. In nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen wurden dann die Lagen der übrigen Atome aufgefunden. Eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Schweratome Re, Cl und P ergab den R-Wert von 7,8 %. Nachdem für alle Atome anisotrope Temperaturparameter berücksichtigt wurden konvergierte die Verfeinerung bei einem Gütefaktor von R = 6,6 %. Die Protonen konnten in der Differenz-Fourier-Synthese nicht gefunden werden; ihre Lage wurde deshalb berechnet. Die Einbeziehung ihrer Lagen in die Strukturfaktorberechnung erbrachte jedoch keine Verbesserung des R-Werts. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 10 - 12 zusammengefaßt. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abbildung 15.

Tabelle 10 : Ortsparameter und isotrope Temperaturparameter der Atome von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B [10^4 pm^2]
Re	0,91928(4)	0,250	0,73819(4)	2,53(1)
Cl1	0,8937 (3)	0,0397(7)	0,8224 (4)	4,0 (1)
Cl2	0,9525 (3)	0,0627(7)	0,6394 (4)	3,7 (1)
P1	1,0249 (2)	0,2298(9)	0,8086 (3)	3,2 (1)
P2	0,9530 (3)	0,4229(8)	0,6297 (3)	3,1 (1)
P3	0,8068 (3)	0,2091(7)	0,6914 (3)	3,0 (1)
N1	0,8999 (8)	0,399 (1)	0,801 (1)	2,6 (3)*
C11	1,068 (1)	0,051 (3)	0,793 (1)	3,7 (5)
C12	1,103 (1)	0,034 (3)	0,723 (1)	4,4 (6)
C13	1,140 (1)	-0,092 (4)	0,712 (2)	5,1 (7)
C14	1,141 (1)	-0,196 (4)	0,769 (2)	5,8 (8)
C15	1,104 (1)	-0,188 (3)	0,838 (2)	5,3 (6)
C16	1,070 (1)	-0,054 (4)	0,848 (2)	5,3 (7)
C17	1,013 (1)	0,234 (4)	0,917 (1)	4,2 (5)
C18	1,085 (1)	0,383 (3)	0,794 (1)	3,9 (5)
C21	1,038 (1)	0,426 (3)	0,600 (1)	3,4 (5)
C22	1,077 (2)	0,557 (3)	0,617 (2)	4,9 (7)
C23	1,142 (1)	0,553 (4)	0,593 (2)	5,2 (7)
C24	1,169 (1)	0,425 (4)	0,558 (2)	4,8 (7)
C25	1,130 (1)	0,304 (4)	0,542 (2)	5,1 (7)
C26	1,064 (1)	0,303 (3)	0,562 (1)	3,8 (5)
C27	0,935 (1)	0,626 (3)	0,650 (2)	4,3 (6)
C28	0,916 (1)	0,392 (3)	0,531 (1)	4,0 (6)
C31	0,767 (1)	0,331 (3)	0,617 (1)	3,6 (5)
C32	0,738 (1)	0,272 (5)	0,551 (1)	5,1 (6)
C33	0,708 (2)	0,375 (4)	0,497 (2)	6,6 (8)
C34	0,707 (1)	0,528 (4)	0,511 (2)	5,4 (7)
C35	0,735 (1)	0,584 (4)	0,579 (2)	4,7 (6)
C36	0,765 (1)	0,490 (3)	0,631 (1)	3,4 (5)
C37	0,791 (1)	0,021 (3)	0,659 (2)	4,9 (7)
C38	0,7553 (9)	0,253 (6)	0,780 (1)	5,8 (6)

Fortsetzung Tabelle 10 :

Atom	x	y	z	B [10^4 pm^2]
B	0,881 (1)	0,527 (3)	0,858 (2)	3,3(6)
C13	0,8130(3)	0,6385(9)	0,8184(4)	4,5(1)
C14	0,9520(3)	0,6410(9)	0,8757(4)	4,7(1)
C15	0,8543(3)	0,430 (1)	0,9530(4)	4,9(2)

Tabelle 11 : Anisotrope Temperaturparameter der Atome von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$.
Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz:

$$\exp - 2\pi(U_{11}h^2a^* + U_{22}k^2b^* + U_{33}l^2c^* + 2U_{11}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{33}klb^*c^*)$$

Die Standardabweichungen sind in Klammern gesetzt.

U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
0,0272(3)	0,0410(4)	0,0277(3)	0,0009(8)	0,0005(4)	-0,0008(9)
0,049 (3)	0,047 (3)	0,055 (3)	-0,012 (3)	0,005 (3)	0,017 (3)
0,035 (3)	0,050 (3)	0,056 (3)	0,001 (3)	0,007 (3)	-0,010 (3)
0,029 (2)	0,057 (4)	0,036 (2)	0,009 (3)	-0,007 (2)	0,001 (3)
0,048 (3)	0,051 (4)	0,020 (2)	-0,001 (3)	0,001 (2)	-0,001 (3)
0,027 (2)	0,048 (4)	0,039 (3)	-0,005 (2)	-0,002 (2)	-0,004 (2)
0,03 (1)	0,06 (2)	0,05 (1)	-0,01 (1)	-0,01 (1)	-0,01 (1)
0,05 (1)	0,07 (2)	0,05 (1)	0,00 (1)	-0,01 (1)	0,00 (1)
0,04 (1)	0,08 (2)	0,07 (2)	0,01 (2)	-0,00 (1)	0,01 (2)
0,05 (1)	0,10 (3)	0,08 (2)	0,01 (2)	-0,02 (1)	-0,02 (2)
0,06 (1)	0,05 (1)	0,09 (2)	0,05 (1)	-0,01 (1)	0,01 (1)
0,05 (1)	0,09 (2)	0,05 (1)	0,01 (2)	-0,00 (1)	0,02 (2)
0,05 (1)	0,08 (2)	0,023 (9)	0,01 (2)	-0,008 (9)	-0,00 (2)
0,05 (1)	0,05 (1)	0,05 (1)	-0,01 (1)	-0,01 (1)	0,01 (1)
0,04 (1)	0,05 (1)	0,04 (1)	-0,00 (1)	-0,00 (1)	0,01 (1)

Fortsetzung Tabelle 11 :

U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,2)	U(2,3)
0,08 (2)	0,07 (2)	0,04 (1)	-0,02 (2)	0,01 (1)	0,00 (1)
0,04 (1)	0,09 (2)	0,07 (2)	-0,02 (1)	0,00 (1)	0,00 (2)
0,04 (1)	0,10 (2)	0,05 (1)	-0,00 (2)	0,01 (1)	0,00 (2)
0,06 (1)	0,08 (2)	0,06 (1)	0,01 (2)	0,01 (1)	-0,00 (1)
0,04 (1)	0,05 (2)	0,06 (1)	-0,01 (1)	0,02 (1)	-0,01 (1)
0,05 (1)	0,05 (2)	0,06 (2)	-0,00 (1)	0,00 (1)	-0,00 (1)
0,06 (1)	0,07 (2)	0,020(9)	0,01 (2)	-0,01 (1)	-0,00 (1)
0,04 (1)	0,05 (1)	0,05 (1)	-0,01 (1)	0,00 (1)	-0,01 (1)
0,07 (1)	0,08 (2)	0,05 (1)	0,01 (2)	-0,02 (1)	-0,01 (2)
0,08 (2)	0,10 (2)	0,07 (2)	0,01 (2)	-0,03 (2)	-0,03 (2)
0,08 (2)	0,10 (2)	0,03 (1)	0,03 (2)	-0,00 (1)	-0,01 (2)
0,05 (1)	0,06 (2)	0,07 (2)	0,01 (1)	0,01 (1)	-0,00 (2)
0,03 (1)	0,05 (1)	0,05 (1)	0,00 (1)	-0,01 (1)	-0,00 (1)
0,04 (1)	0,05 (2)	0,10 (2)	-0,02 (1)	-0,01 (1)	-0,02 (2)
0,022(8)	0,14 (2)	0,06 (1)	-0,04 (2)	0,015(9)	-0,04 (2)
0,05 (2)	0,05 (2)	0,03 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	-0,01 (1)
0,054(3)	0,066(4)	0,051(3)	0,018(3)	-0,008(3)	-0,015(3)
0,053(3)	0,066(4)	0,060(4)	-0,013(3)	-0,007(3)	-0,016(4)
0,060(4)	0,094(5)	0,034(3)	0,003(4)	0,007(3)	0,000(4)

Tabelle 12 : Interatomare Abstände und Winkel.
Berechnung anhand der Atomkoordinaten von Tab.10.
Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm			
Re - Cl1	239,4(3)	P1 - C11	184(1)
Re - Cl2	243,9(3)	P1 - C17	183(1)
Re - P1	248,8(2)	P1 - C18	186(1)
Re - P2	247,3(4)	P2 - C21	182(1)
Re - P3	248,2(2)	P2 - C27	187(1)
Re - N	172,8(7)	P2 - C28	184(1)
N - B	153 (1)	P3 - C31	183(1)
B - Cl3	184 (1)	P3 - C37	178(1)
B - Cl4	182 (1)	P3 - C38	186(1)
B - Cl5	188 (1)		

Winkel in Grad			
Cl1 - Re - Cl2	85,9(1)	Re - N - B	176,5(6)
Cl1 - Re - P1	82,0(1)	N - B - Cl3	111,6(8)
Cl1 - Re - P3	82,2(1)	N - B - Cl4	107,7(8)
Cl1 - Re - N	101,0(3)	N - B - Cl5	105,5(8)
Cl2 - Re - P1	91,3(1)	Cl3 - B - Cl4	112,1(7)
Cl2 - Re - P2	81,2(1)	Cl3 - B - Cl5	109,0(6)
Cl2 - Re - P3	87,3(1)	Cl4 - B - Cl5	110,7(6)
P1 - Re - P2	98,2(1)		
P1 - Re - N	88,7(3)		
P2 - Re - P3	97,2(1)		
P2 - Re - N	91,8(3)		
P3 - Re - N	94,6(3)		

Bild 15 zeigt die Molekülstruktur von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$.

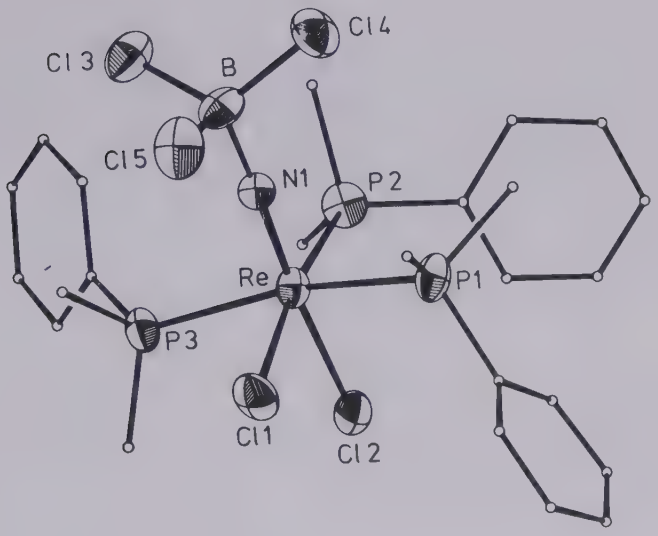

Abbildung 15

2.2.3. Diskussion der Struktur von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$

Die Kristallstruktur besteht aus isolierten Komplexen $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$, wobei die Dimethylphosphanliganden meridional um das zentrale Rhenium-Atom angeordnet sind, für das sich eine leicht verzerrte oktaedrische Koordination ergibt. Durch den trans-Einfluß des Borylnitrenliganden wird die Bindung zum trans-ständigen Cl2-Atom merklich geschwächt. Verglichen zum cis-ständigen Atom-Cl1 ist seine Bindung zum Rhenium um 4,5 pm verlängert. Der Stickstoff der linearen Nitridobrücke ist sp-hybridisiert und bildet eine Dreifachbindung zum Rhenium. Dies entspricht der üblichen M≡N-R-Baugruppe

in Nitrenkomplexen [44], wobei der Re-N-Abstand mit 173 pm an der oberen Grenze für eine Dreifachbindung liegt. Im Ausgangskomplex $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ beträgt der Re-N-Abstand 166 pm [48]. Vergleicht man diesen mit dem Re-N-Abstand in $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$ so zeigt sich, daß er durch die Addition von BCl_3 geschwächt wurde. Diese Schwächung zeigt sich auch am geringeren trans-Einfluß des Borylnitrenliganden. Während im Nitridokomplex der Unterschied zwischen cis- und trans-ständiger Re-Cl-Bindung fast 20 pm beträgt, beträgt er im vorliegenden Fall nur 4,5 pm.

C Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Da einige der verwendeten Verbindungen extrem feuchtigkeitsempfindlich sind, wie zum Beispiel Au_2Cl_6 und Au(CO)Cl, war es nötig die verwendeten Glasgeräte jeweils sorgfältig zu trocknen und unter geeignetem Schutzgas (N_2 oder CO) zu arbeiten. Der verwendete Stickstoff wurde über P_2O_5 auf Kieselgel (SICAPENT der Firma Merck) und einen BTS-Katalysator der Firma BASF gereinigt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und unter N_2 destilliert. Falls notwendig waren sie mit CO gesättigt.
Heptan schüttelte man vor dem Trocknen mit konz.Schwefelsäure, um etwaige Spuren von Olefinen zu entfernen. Thionylchlorid wurde über Leinöl/Chinolin destilliert. Tetracyanoethylen wurde aus trockenem Chlorbenzol umkristallisiert und dann sublimiert. Acrylnitril destillierte man, um plötzliche Polimerisation zu vermeiden, in eine Vorlage von 1.1.2.2-Tetrachlorethan hinein. Styrol, Cycloocten und Norbornen wurden am Wasserstrahlvakuum destilliert. Die Prüfung auf Polymerisate des Styrols erfolgte mit Ethanol.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

2.1. Tetrachlorogoldsäure

Man löst Feingold in Königswasser und raucht mehrmals mit konzentrierter Salzsäure ab. Durch vorsichtiges Einengen der Lösung auf dem Wasserbad oder mit der Sparflamme des Bunsenbrenners erhält man $HAuCl_4 \times nH_2O$ (n = 3 oder 4). Beim Abkühlen bildet sich die feste Phase in Form von gelben Nadeln. Erhitzt man zu stark oder zu lange, so gibt die Tetrachlorogoldsäure ihr Kristallwasser ab und zersetzt sich zu Gold. Man trocknet im Vakuum. Da die Tetrachlorogoldsäure an feuchter Luft

zerfließt, bewahrt man sie im Schlenkrohr auf.
Neben der selbst dargestellten Tetrachlorogoldsäure wurde auch solche der Firma CHIMET S.p.A. Arezzo/Italia umgesetzt.

2.2. Wasserfreies Gold(III)chlorid und Carbonyl(chloro)gold [1]

In einem Dreihalskolben mit Blasenzähler suspendiert man bei Raumtemperatur 10 g Tetrachlorogoldsäure in 50 ml frisch destilliertem Thionylchlorid. Die Reaktionsgleichung lautet:

$$H_3O^+AuCl_4^- + SOCl_2 \longrightarrow SO_2 + 3HCl + 1/2Au_2Cl_6$$

Nach etwa 20 Minuten beginnt sich SO_2 zu entwickeln, welches durch den Blasenzähler entweichen kann. Es bildet sich eine rote Lösung, aus der dann rotes Au_2Cl_6 ausfällt. Das Ende der Reaktion erkennt man am Aufhören der Gasentwicklung; sie dauert etwa 15 Stunden. Will man das Produkt isolieren so engt man ein und fällt das Gold(III)chlorid durch Zugabe von trockenem Heptan. Au_2Cl_6 ist feuchtigkeitsempfindlich und muß daher im Schlenkrohr unter Schutzgas aufbewahrt werden. Die Ausbeute beträgt circa 80 %. Wie bei vielen Goldverbindungen, so muß man auch hier unter Lichtausschluß arbeiten. Will man Kristalle, so verzichtet man auf Einengen und Ausfällen, sondern stellt den Kolben nach der Reaktion in den Gefrierschrank, wo schöne rote Kristalle ausfallen.
Setzt man das Gold(III)chlorid weiter zu Carbonyl(chloro)gold um, so braucht Au_2Cl_6 nicht isoliert zu werden.
Eine Suspension von Au_2Cl_6 in Thionylchlorid reagiert mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck nach der Gleichung:

$$Au_2Cl_6 + 4\ CO \xrightarrow{SOCl_2} 2\ Au(CO)Cl + 2\ COCl_2$$

Man rührt und evakuiert den Kolben mit der Au_2Cl_6-Suspension kurz am Wasserstrahlvakuum, wobei ein Trockenturm zwischengeschaltet wird und beschickt das Reaktionsgefäß dann mit CO. Dies wiederholt man in Abständen mehrmals, wobei sich erst

eine gelbe Lösung bildet aus der dann weißes Carbonyl(chloro)-gold ausfällt. Die Reaktionsdauer beträgt etwa einen Tag. Nach beendeter Reaktion ist die Lösung farblos. Da bei der Reaktion Phosgen entsteht, muß man vorsichtig und im Abzug arbeiten. Man stellt über Nacht in den Gefrierschrank, wo noch weiteres Produkt ausfällt, welches abgefrittet wird. Das Filtrat wird eingeengt und das noch in Lösung verbliebene Carbonyl-(chloro)gold mit trockenem Heptan ausgefällt.
Au(CO)Cl ist nur in Gegenwart von CO stabil, es darf deshalb nicht zu lange am Vakuum getrocknet werden. Es wird im Schlenkrohr unter CO-Atmosphäre aufbewahrt. Au(CO)Cl ist empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, Licht und höheren Temperaturen. Die Reaktionsausbeute liegt bei 90 %.

2.3. $KReO_4$

In einem 100 ml Becherglas löst man unter Eiskühlung und Rühren 3,5 g (18,9 mmol) Rhenium durch tropfenweise Zugabe von 25 ml 30 % H_2O_2. Dann wird die wässrige Perrheniumsäure mit verdünnter KOH-Lösung bis zum Umschlagpunkt von Methylrot neutralisiert, wobei schon etwas $KReO_4$ ausfallen kann. Man engt ein, und stellt zum Auskristallisieren in den Kühlschrank. Man kristallisiert aus Wasser um und erhält dabei $KReO_4$ als weiße Prismen in einer Ausbeute von 71 %.

2.4. $ReOCl_3(PPh_3)_2$

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler kocht man 3,7 g (12,79 mmol) fein zermörsertes $KReO_4$ mit 30 ml konz. Salzsäure und 200 ml Ethanol zehn Minuten lang am Rückfluß. Dann fügt man 15 g (0,057 mmol) Tripenylphosphin, gelöst in 100 ml heißem Ethanol, hinzu, worauf sich die Lösung grün

färbt. Nach weiteren fünfzehn Minuten am Rückfluß wird das grün-gelbe Produkt heiß abgefrittet. Man wäscht wiederholt mit Etanol und Ether um unumgesetzte Triphenylphosphin zu entfernen. Die Ausbeute beträgt 95 % der Theorie.

2.5. $ReNCl_2(PPh_3)_2$

In einem 1000 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler kocht man 10 g (12 mmol) $ReOCl_3(PPh_3)_2$, 10 g Triphenylphosphin und 10 g Phenylhydraziniumchlorid zusammen mit 800 ml Ethanol zwei Stunden lang am Rückfluß. Es bildet sich rot-braunes $ReNCl_2(PPh_3)_2$, welches nach dem Abkühlen abgefrittet und nacheinander mit Ethanol, Wasser (um restliches Phenylhydraziniumchlorid zu entfernen), Ethanol und Ether (zur Entfernung von Triphenylphosphin) gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 88,4 %.

2.6. $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter suspendiert man 9,1 g (11,4 mmol) $ReNCl_2(PPh_3)_2$ in 220 ml Toluol. Aus dem Tropftrichter tropft man 7 g (entsprechend einem 4,5-fachen Überschuß) Dimethylphenylphosphin zu und kocht fünf Stunden am Rückfluß. Die anfänglich grüne Suspension wird zu einer gelben Lösung. Man zieht das Toluol bis zur Trockne ab und rührt den gelben Rückstand über Nacht in 120 ml Ethanol, um das freigewordene Triphenylphosphin herauszulösen. Das so gereinigte Produkt wird abgefrittet und aus Ethanol umkristallisiert, wobei das Produkt in Form gelber Nadeln ausfällt. Sie sind unlöslich in Ether und löslich in Toluol und in Ethanol. Ausbeute 66 %.
Man arbeiet mit getrockneten Lösungsmitteln und unter Stickstoffatmosphäre. Dimethylphenylphosphin ist sehr giftig und

muß mit entsprechender Vorsicht gehandhabt werden; zur Entsorgung setzt man es mit Hypochloriden um.

2.7. PMe_2Ph

Dimethylphenylphosphin wurde mir freundlicherweise von Peter Bishop "Unit of Nitrogen Fixation", Sussex/England zur Verfügung gestellt.

3. Darstellungsmethoden

3.1. Darstellung von cis-Cycloocten-Gold(1)chlorid mit sym.Tetrachlorethan, $(C_8H_{14})AuCl \times C_2H_2Cl_4$

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Blasenzähler und Magnetrührfisch suspendiert man unter CO-Atmosphäre, Rühren und Kühlen mit Aceton/Trockeneis Carbonyl(chloro)gold in 1.1.2.2-Tetrachlorethan. Dann tropft man aus dem Tropftrichter etwas Cycloocten zu. Da bei dieser tiefen Temperatur die Reaktion schlecht anspringt, entfernt man das Kältebad für kurze Zeit bis die Reaktion in Gang gekommen ist, was sich durch CO-Entwicklung anzeigt. Dann kühlt man sofort wieder um zu verhindern, daß die Reaktion zu heftig abläuft und die Gold(I)verbindung zu Gold reduziert wird. Da der sich bildende Komplex löslicher ist als Au(CO)Cl löst sich im Laufe der Reaktion alles Carbonyl(chloro)gold und reagiert. Man tropft solange Cycloocten zu, bis die Gasentwicklung aufhört. Die, falls keine Reduktion zu Gold eingetreten ist, farblose Lösung wird in den Gefrierschrank gestellt wo feine farblose Nadeln von cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid mit sym.Tetrachlorethan ausfallen, die unter Kühlung abgefrittet werden können. Dabei ist zu beachten, daß das Vakuum nicht zu groß ist, da sie sonst zu

einem Pulver verwittern. Gibt man zum Filtrat kaltes trockenes Heptan, so fällt im Gefrierschrank weiteres Produkt. Dies kann mehrmals wiederholt werden. Cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid mit sym.Tetrachlorethan zersetzt sich bei Raumtemperatur zu Gold, kann aber im Gefrierschrank in einem Schlenkrohr oder einer abgeschmolzenen Ampulle viele Monate ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Die Lösungen und die Kristalle, besonders die der letzten Fraktion, können durch elementares Gold rot oder blau gefärbt sein. Um vollständigen Umsatz zu erhalten ist es wichtig, daß das Cycloocten im Überschuß vorhanden ist. Ein typischer Ansatz ist:

Au(CO)Cl:	1,274 g = 4,88 mmol
sym.Tetrachlorethan:	10 ml
Cycloocten:	4 ml = 53,5 mmol

Eine Ausbeuteangabe ist schwierig, da die Kristalle oft mit Gold verunreinigt waren. Sie war jedoch in allen Fällen größer als 50 %.

3.1.1. Elementaranalyse

$C_8H_{14}AuCl \times C_2H_2Cl_4$	23,53 % C	3,13 % H	34,73 % Cl ber.
Kristalle	--	--	34,61 % Cl gef.
$C_8H_{14}AuCl$	28,04 % C	4,12 % H	10,35 % Cl ber.
Pulver	27,85 % C	4,66 % H	9,17 % Cl gef.

3.2. Darstellung von cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid

In einem Dreihalskolben mit Magnetrührfisch, Tropftrichter und Blasenzähler suspendiert man unter einer CO-Atmosphäre Au(CO)Cl in Toluol, dem zur Erhöhung der Löslichkeit etwas Methylenchlorid zugesetzt ist. Dabei wird gerührt und mit einer Trockeneis/-Aceton Kühlmischung gekühlt. Man gibt aus dem Tropftrichter wenige Tropfen Cycloocten zu und entfernt das Kältebad kurzzeitig um die Reaktion zu starten, was an der CO-Entwicklung sichtbar ist. Dann kühlt man wieder und tropft so lange Cycloocten zu, bis die Reaktion zum Stillstand gekommen ist. Sämtliches Au(CO)Cl geht während der Reaktion in Lösung und reagiert ab. Den Reaktionsstillstand erkennt man am Aufhören der Gasentwicklung. Man kann auch im IR-Spektrum anhand der CO-Valenzschwingung auf restliches freies Carbonyl(chloro)gold prüfen. Arbeitet man langsam und bei genügender Kühlung, so erfolgt die Reaktion ohne Zersetzung und man erhält eine farblose Lösung, aus der im Gefrierschrank über Nacht dünne farblose Plättchen von cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid ausfallen, die abgefrittet werden können, wobei man die Fritte mit zerstoßenem Trockeneis kühlt. Bei Raumtemperatur zersetzen sich die farblosen Plättchen unter Erhalt ihrer Form rasch zu Gold, können aber im Schlenkrohr oder einer Glasampulle im Gefrierschrank über viele Monate aufbewahrt werden, ohne daß sie sich zersetzen. Gibt man zum Fitrat kaltes trockenes Heptan, so fällt im Gefrierschrank weiteres Produkt, dies kann mehrmals wiederholt werden. Oftmals sind die Lösungen und die Kristalle, besonders bei den letzten Fraktionen, durch Gold gefärbt, was eine Ausbeuteberechnung erschwert. In allen Fällen jedoch lag sie über 50 %. Wichtig für die Reaktion ist ein Überschuß von Cycloocten, welches man zur besseren Dosierung auch mit sym. Tetrachlorethan verdünnen kann. Als Ansatz sei folgendes Beispiel genannt:

Au(CO)Cl:	1,302 g = 5 mmol
Toluol:	8 ml
Methylenchlorid:	2 ml
Cycloocten:	4 m = 53,5 mmol

3.2.1. Elementaranalyse

$C_8H_{14}AuCl$	28,04 % C	4,12 % H	10,35 % Cl	ber.
Kristalle	28,11 % C	4,35 % H	9,99 % Cl	gef.

3.3. Darstellung von Norbornen-Gold(I)chlorid

Die Darstellung von Norbornen-Gold(I)chlorid erfolgte analog der Darstellung von cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid. Die schönsten Kristalle erhielt man durch Zutropfen einer Lösung von Norbornen in Methylenchlorid zu einer Suspension von Au(CO)Cl in Methylenchlorid. Norbornen-Gold(I)chlorid bildet sehr dünne farblose Kristallplättchen mit perlmuttartigem Glanz, die beim Abfritten sehr leicht zusammenkleben. Sie sind genauso temperaturempfindlich wie der Cyclooctenkomplex.

3.3.1. Elementaranalyse

$C_7H_{10}AuCl$	25,75 % C	3,09 % H	10,86 % Cl	ber.
	25,61 % C	2,92 % H	10,73 % Cl	gef.

3.4. Darstellung von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler löst man unter Schutzgas 0,3 g (0,5 mmol) $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ in 30 ml trockenem Methylenchlorid. Man friert eine Ampulle BCl_3 mit flüssigem Stickstoff ein, öffnet sie und steckt sie in den Tropftrichter, wo sie auftaut. Dann tropft man unter Kühlen und Rühren das BCl_3 zur Lösung des Nitridokomplexes. Die gelbe Lösung färbt sich dabei violett. Nach beendeter Reaktion wird

überschüssiges BCl_3 und das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Man erhält $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$ als rotes mikrokristallines Pulver in quantitativer Ausbeute. Beim Umkristallisieren in trockenem Ether bilden sich feuchtigkeitsempfindliche violette, nadelförmige Kristalle. Da normales Schliffett durch BCl_3 zerstört wird, wurde das Schliffett VOLTALEF der Firma Kuhlmann verwendet, welches gegen Halogenverbindungen einigermaßen resistent ist.

3.4.1. Elementaranalyse von $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$

36,32 % C	3,04 % H	1,76 % N	22,35 % Cl	ber.
34,71 % C	3,99 % H	1,60 % N	21,14 % Cl	gef.

4. Analysenmethoden

4.1. Chloranalysen

Zur Bestimmung von Chlor wurde die Substanz nach Schöninger [52] aufgeschlossen und mit $Hg(ClO_4)$ gegen Diphenylcarbazon titriert.

4.2. Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanalysen

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennen in einem Gerät der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

5. Physikalisch-Chemische Untersuchungen

5.1. IR- und FIR-Spektren

Die IR-Spektren im Bereich von 4000 - 200 cm^{-1} wurden mit den Gitterspektralphotometern der Firma PERKIN ELMER Modell 597 und Modell 283 aufgenommen. Die Proben wurden als Preßlinge in KBr oder Polyethylen, bzw. als Verreibung mit Nujol zwischen CsJ- oder Polyethylen-Fenstern oder als Lösungen in KBr- oder CaF_2-Zellen registriert.

Die FIR-Spektren im Bereich von 680 - 50 cm^{-1} wurden mit einem IFS-114c Fourier-Spektrometer der Firma BRUKER als Polyethylen-Preßlinge aufgenommen.

5.2. Gaschromatographische Analysen

Zur GC-Analyse wurden die Proben in head-speace-Gläschen bei Raumtemperatur zersetzt und anschließend mit Geräten der Firmen CARLO ERBA und HEWLETT PACKARD von der Gasphase Analysen durchgeführt. Die Auftrennung erfolgte mit gepackten Squalan- und OV 17-Säulen mit Temperaturprogramm 30 - 180°C, 10°C/min. und FID. Die Auswertung der Peaks wurde teils graphisch, teils mit angeschlossenem Integrator durchgeführt.

5.3. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Filmaufnahmen wurden auf Buerger-Kameras der Firmen ENRAF-NONIUS, HUBER und STOE angefertigt.
Die Einkristallreflexintensitäten wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS gemessen und mit den Programmsystemen SDP und SDP Plus ausgewertet.

6. F_o/F_c-Tabellen

Die Tabellen der aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o und die berechneten Strukturfaktoren F_c können bei

Professor Dr. Joachim Strähle
Institut für Anorganische Chemie I
Auf der Morgenstelle 18
7400 Tübingen

eingesehen werden.

7. Verwendete Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet:

SDP und SDP Plus	"Structure Determination Package", Fortran-Programm zur Strukturanalyse von B.A.Frenz und der Firma ENRAF-NONIUS.
ORTEP	Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen, C.K.Johnson, Oak Ridge National Laboratory Tennesse 1965, bearbeitet von E.Elbrachter, P.C.Haegele, H.Kreibohm und N.Krier, Ulm-Wiblingen 1973.

Die Strukturbestimmungen erfolgten auf einer PDP 11/60 der Firma DEC. Die Zeichnungen entstanden mit einem "INTELLIGENT GRAPHICS THERMINAL" mit angeschlossenem Plotter Modell 2647 A der Firma HELWETT PACKARD auf einer PDP 11/60.

D Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Reaktionen der Olefine Tetracyanoethylen, Acrylnitril, Styrol, Cyclohexen, Cycloocten und Norbornen mit Carbonyl(chloro)gold als Lewis-Säure untersucht. Mit Cycloocten und Norbornen konnten bei tiefen Temperaturen die Komplexe cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid mit $C_2H_2Cl_4$, cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid und Norbornen-Gold(I)chlorid erhalten werden. Die Strukturen der beiden letzteren wurden aufgeklärt.

cis-Cycloocten-Gold(I)chlorid kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pca21 mit den Gitterkonstanten a = 2311,50 pm, b = 541,85 pm und c = 735,55 pm. Der Komplex liegt monomer vor, wobei Chlor und Cycloocten das Goldatom linear koordinieren. Die Bindung des Olefin zum Gold erfolgt über die Doppelbindung, so daß ein π-Komplex vorliegt. Der Gold-Chlor-Abstand beträgt 226,6 pm, was gut mit dem im Au(CO)Cl gefundenen Gold-Chlor-Abstand von 226,1 pm übereinstimmt. Interessant ist das Auftreten der Gold-Cycloocten-stretching- und der Gold-Cycloocten-Deformations-Schwingung bei 516 bzw. 540 cm^{-1}, diese Schwingungen konnten bei vergleichbaren Komplexen des Kupfers und des Silbers nicht beobachtet werden.
Im Norbornen-Gold(I)chlorid liegen ähnliche Verhältnisse vor. Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Ama2 mit den Gitterkonstanten a = 569,66 pm, b = 2024,10 pm und c = 662,01 pm. Auch hier handelt es sich um einen monomeren π-Komplex. Der Gold-Chlor-Abstand beträgt 228,6 pm. Die Gold-Norbornen-Schwingungen erscheinen bei 531 und 552 cm^{-1}. Bei beiden Komplexen wird durch die Komplexierung die Schwingungsfrequenz ν-(C=C) der Doppelbindung des Olefins nach niedrigerer Wellenzahl verschoben, da Elektronendichte aus der Doppelbindung zur σ-Donorbindung zum Gold verwendet wird. In beiden Verbindungen ist der intermolekulare Gold-Gold-Abstand so groß, daß Metall-Metall-Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können. Die dargestellten Gold-Olefin-π-Komplexe sind nur bei tiefen Temperaturen stabil. Sie zersetzen sich bei Zimmertemperatur in Gold und Olefin.

Für die Substitutionen des Kohlenmonoxids im Au(CO)Cl durch Cycloocten und Norbornen wurde die freigesetzte Menge an CO gasvolumetrisch in einer Gasbürette bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und daraus die Gleichgewichtskonstanten ermittelt. Dabei ergaben sich Probleme wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindungen. Es zeigte sich, daß keine signifikante Temperaturabhängigkeit vorliegt und es somit nicht möglich ist auf dem Wege über ein van t'Hoff-Diagramm ΔH^{o} zu ermitteln.

Die Umsetzung von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit PPh_3AuNO_3 als Lewis-Säure ergab kein definiertes Reaktionsprodukt. Offenbar ist in diesem Fall das Gold(I) eine zu schwache Lewis-Säure um einen Komplex bilden zu können.

Mit der starken Lewis-Säure BCl_3 konnte der Nitrenkomplex $Re(NBCl_3)Cl_2(PMe_2Ph)_3$ erhalten und dessen Struktur röntgenographisch aufgeklärt werden. Er kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pn2/1a mit den Gitterkonstanten a = 2069,9 pm, b = 887,0 pm und c = 1667,3 pm. Es liegen isolierte Komplexe mit einer linearen Nitridobrücke zwischen Bor und Rhenium vor. Der Re-N-Abstand liegt mit 173 pm an der oberen Grenze für eine Dreifachbindung. Die Dimethylphosphanliganden sind meridional um das Re-Atom angeordnet, welches oktaedrisch koordiniert ist. Der Borylnitrenligand übt einen schwachen trans-Einfluß aus, was sich an einer verlängerten Re-Cl-Bindung zeigt.

E Literaturverzeichnis

[1] D.Belli u. F.Calderazzo, Gazz.Chim.Ital., 103, (1973), 1099-1104

[2] D.Belli, F.Calderazzo, Giancarlo u. Dell'Amico, Gazz. Chim.Ital., 107, (1977), 101-105

[3] F.A.Cotton u. G.Wilkinson, Anorganische Chemie, 3.Auflage, Verlag Chemie, Kap.22

[4] W.Manchot u. H.Gall, B.58, (1925), 2175-2178

[5] M.Karasch u. H.Isbell, J.Am.Chem.Soc., 52, (1930), 2919-2927

[6] P.Jones, Z.Naturforsch. 37b, (1982), 823-824

[7] N.Zandonà, Tesi Di Laurea, Pisa 1983

[8] T.G.Appleton, H.C.Clark u. L.E.Manzer, Coord.Chem.Rev., 10, (1973), 373

[9] F.A.Cotton, Helv.Chim.Acta, Fasc.Extraordinarius, A.Werner-Gedächtnis-Band, Verlag Helv.Chim.Acta, Basel 1967, S.117

[10] A.B.Burg u. H.J.Schlesinger, J.Am.Chem.Soc., 59, (1937), 78

[11] W.Graham u. F.Stone, J.Inorg.Nucl.Chem., 3, (1956), 164

[12] T.Ziegler u. A.Rauk, Inorg.Chem., 18, No.6, (1976)

[13] H.Hosoya u. S.Nagakura, Bull.Chem.Soc.Japan, 37, No.2, (1964), 249-265

[14] F.A.Cotton u. G.Wilkinson, Anorganische Chemie, 3.Auflage, Verlag Chemie, Kap.23

[15] G.Coates, M.Green, P.Powell u. K.Wade, Einführung in die metallorg.Chemie, Ehnke Verlag, 1972, Kap.5

[16] A.J.Chalk, J.Am.Chem.Soc.Comm., 86, (1964), 4733-4734

[17] R.Hüttel, H.Reinheimer u. H.Dietl, Chem.Ber., 99, (1966), 462-468

[18] R.Hüttel u. H.Reinheimer, Chem.Ber., 99, (1966), 2778-81

[19] R.Hüttel, H.Reinheimer u. K.Nowak, Tetrahedron Letters, No.11, (1967), 1019-1022

[20] R.Hüttel, U.Raffay u. H.Reinheimer, Angew.Chem., 79.Jahrg., 1967, No.19, 859

[21] R.Hüttel, H.Reinheimer u. K.Nowak, Chem.Ber., 101, (1968), 3761-3776

[22] R.Hüttel, P.Tauchner u. H.Forkl, Chem.Ber., 105, (1972), 1-362
[23] R.Hüttel u. H.Forkl, Chem.Ber., 105, (1972), 2913-2921
[24] P.Tauchner u. R.Hüttel, Chem.Ber., 107, (1974), 3761-70
[25] T.Leedham, D.Powell u. J.Scott, Spectrochim.Acta, 29A, (1973), 559-565
[26] S.Komiya u. J.Kochi, Jour.Organomet.Chem., 135, (1977), 65-72
[27] Advances in Inorg.Chem. and Radiochem., 12, (1969), Seite 347 ff
[28] M.Herberhold, Metal-π-Complexes, II, Part.1, (1972), Elsevier 257 ff
[29] C.E.Looney u. J.R.Dowing, J.Am.Chem.Soc., 80, (1958), 2840 ff
[30] H.W.Thompson u. P.Torkington, J.Chem.Soc., (1944), 597
[31] K.B.Wilberg u. B.J.Nist, J.Am.Chem.Soc., 83, (1961), 1226
[32] F.Calderazzo u. A.Cotton, Inorg.Chem., 1, No.1, (1962), 30
[33] E.Wilhelm u. R.Battino, Chem.Rev., 73, No.1,1 (1973)
[34] Handbook of Chemistry and Physics, 62.Aufl., D-175
[35] A.Lannung, Acta Chem.Scand., 6, (1952), 623
[36] G.E.Coates u. P.Parkin, J.Chem.Soc., (1963), 421
[37] M.Herberhold, Metal-π-Complexes, II, Part.1, (1972), Elsevier 219
[38] E.O.Fischer u. M.Herberhold, Essays in Coordination Chemistry, Expr.Suppl. IX, 1964, 259
[39] G.N.Schraunzer u. S.Eichler, Chem.Ber., 95, (1962), 260
[40] International Tables for Crystallography, 1, 1983
[41] C.Kempster u. H.Lipson, Acta Crystallogr., B28, (1972), 3674
[42] H.N.Adams, Dissertation, Tübingen, 1980
[43] D.Belli dell'Amico, Pers.Mitteilung
[44] K.Dehnicke u. J.Strähle, Angew.Chem., 93, (1981), 451
[45] W.Kafitz, F.Weller u. K.Dehnicke, Z.anorg.allg.Chem., 490, (1982), 175
[46] J.Chatt u. B.T.Heaton, J.Chem.Soc., A 1971, 705
[47] J.Chatt, C.D.Falk, G.J.Leigh u. R.J.Paske, J.Chem.Soc., A 1969, 2288

[48] E.Forsellini, U.Casellato, R.Graziani u. L.Magon, Acta Crystallogr., B 38, (1982), 3081

[49] G.Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chemie, 2.Aufl., Bd.III, (1981), 1632

[50] N.P.Johnson, C.J.L.Lock u. G.Wilkinson, J.Chem.Soc., 1964, 1054

[51] E.Schweda, Pers.Mitteilung

[52] W.Schöninger, Mikrochem.Acta, (1955), 123

Meine akademischen Lehrer waren:

E.Bayer, F.Calderazzo, F.Gönnewein, G.Häfelinger, M.Hanack, S.Kemmler-Sack, D.Krug, U.Kunze, E.Lindner, I.-P.Lorenz, H.Oberhammer, H.Pauschmann, G.Pausewang, H.Schott, F.F.Seelig, J.Strähle, H.Suhr, W.Zeil.

Lebenslauf

Am 29. Januar 1952 wurde ich als Sohn des Ehepaares Wilhelm und Hedwig Dantona in Lörrach geboren, wo ich auch zur Schule ging und 1972 das Abitur ablegte. Im gleichen Jahr begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Tübingen und legte die Diplomprüfung im Oktober 1980 ab.
Danach verfertigte ich von November 1980 bis März 1981 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Tübingen bei Herrn Professor Dr. Joachim Strähle meine Diplomarbeit über das Thema:
"Darstellung und Eigenschaften von polymeren Gold(I)-Lewis-Base-Komplexen".
Daran schloß sich von Mai 1981 bis Mai 1985 die Doktorarbeit mit dem Titel:
"Synthese und Struktur von Lewis-Säure-Base-Komplexen: AuCl als Lewis-Säure"
an, in deren Rahmen ich sieben Monate bei Herrn Professor Dr. Fausto Calderazzo am Istituto di Chimica Generale, Pisa/Italia arbeitete.

Seit Oktober 1981 bin ich wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.